

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY
COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
PHYSIQUE

PREMIÈRE THÈSE

Eléments d'une théorie statistique des réacteurs hétérogènes
Application et expérimentation numérique
dans le cas des réacteurs cylindriques en régime de Knudsen

DEUXIÈME THÈSE

Application de l'effet Auger à l'étude des phénomènes de surface

Présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par **André PENTENERO**

Ingénieur des Industries Chimiques

Licencié ès-Sciences,

Maître-Assistant à la Faculté des Sciences,

soutenue le

devant la Commission d'Examen

JURY :

MM. BARRIOL, Président

LETORT, Examineur

LE GOFF, Examineur

BASTICK, Examineur

1970

1969



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547413_0013

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY
COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
PHYSIQUE

PREMIÈRE THÈSE

Éléments d'une théorie statistique des réacteurs hétérogènes
Application et expérimentation numérique
dans le cas des réacteurs cylindriques en régime de Knudsen

DEUXIÈME THÈSE

Application de l'effet Auger à l'étude des phénomènes de surface

Présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par **André PENTENERO**

Ingénieur des Industries Chimiques

Licencié ès-Sciences,

Maître-Assistant à la Faculté des Sciences,

soutenue le

devant la Commission d'Examen

JURY :

MM. BARRIOL, Président

LETORT, Examineur

LE GOFF, Examineur

BASTICK, Examineur

Étude des lois générales de la réflexion et de la réfraction
dans le cas des milieux anisotropes

M. J. VAN DER KAMPE

Présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Leyde
pour obtenir le grade de Docteur en Sciences Physiques

Le 15 Mars 1904

Approuvée par le Jury

Président du Jury

M. J. VAN DER KAMPE

Leiden

Imprimé chez M. J. VAN DER KAMPE



LA BIBLIOTHÈQUE
DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LEIDE
A LEIDE

ANNEE SCOLAIRE 1969/70

DOYEN : M. AUBRY

ASSESEUR : M. GAY

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - ROUBAULT -Professeurs honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JOLY - LAPORTE - EICHBORN - CAPELLE - GODEMENT - DUBREUIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - DE MALLEMAN - LONGCHAMON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - WAHL -Maîtres de Conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET - M^{le} MATHIEU -PROFESSEURS

MM.		MM.	
ROUBAULT	Géologie	GAYET	Physiologie
VEILLET	Biologie Animale	HADNI	Physique
BARRIOL	Chimie Théorique	* BASTICK	Chimie
BIZETTE	Physique	DUCHAUFOR	Pédologie
GUILLIEN	Electronique	GARNIER	Agronomie
LEGRAS	Mécanique Rationnelle	NEEL	Chimie Organique Ind.
BOLFA	Minéralogie	BERNARD	Géologie Appliquée
NICLAUSE	Chimie	* CHAMPIER	Physique
FAIVRE	Physique Appliquée	* GAY	Chimie Biologique
AUBRY	Chimie Minérale	STEPHAN	Zoologie
COPPENS	Radiogéologie	* CONDE	Zoologie
DUVAL	Chimie	* WERNER	Botanique
FRUHLING	Physique	EYMAR	Calcul Diffé. et Inté.
HILLY	Géologie	LEVISALLES	Chimie Organique
LE GOFF	Génie Chimique	FELDEN	Physique
SUHNER	Physique Expérimen.	* GOSSE	Mécanique Physique
CHAPON	Chimie Biologique	* DAVOINE	Physique (ENSMIN)
HEROLD	Chimie Minérale Ind.	HORN	Physique (1 ^o cycle)
SCHWARTZ B.	Exploitation Minière	* ROCCI	Géologie
MALAPRADE	Chimie	DELPUECH	Chimie Physique
* MANGENOT	Botanique		

N... Chimie Biologique

N... Mécanique Appliquée

N... Analyse Supérieure

N... Méthodes Mathématiques de la Physique

N... Mécanique Rationnelle

(*) Professeur titulaire à titre personnel

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mme	BASTICK	Chimie P.C. EPINAL	BALESDENT	Thermodynamique, Chimie
MM	GUDEFIN	Physique		Appliquée (ENSIC)
	VUILLAUME	Psychophysiologie	BLAZY	Minéralogie Appli. (ENSG)
	FRENTZ	Biologie Animale	JANOT	Physique P.C. EPINAL
	MARI	Chimie (ISIN)	CACHAN	Entomologie Appli. (ENSA)
	AUROUZE	Géologie	JACQUIN	Pédologie et Chimie Agri.
	DEVIOT	Physique du Solide	MAINARD	Physique M.P.
	FLECHON	Physique P.C.	MARTIN	Chimie P.C.
Mlle	HUET	Mathéma. C.B.G.	PAULMIER	Mécanique Expérimentale
	VIGNES	Métallurgie	PROTAS	Minéralogie
	JURAIN	Géologie C.B.G.		

MAITRES DE CONFERENCES

MM	JOZEFOWICZ	Physico-Chimie	GERL	Physique (ENSEM)
	RIVAIL	Chimie Ap. (CUCES)	ROQUES	Chimie Minérale
	VILLERMAUX	Génie Chimique	FERRIER	Mathématiques
	METCHE	Biochimie Appli. (Brasserie)	GILORMINI	Mécanique (ISIN)
	PAIR	Mathéma. Appli.	N...	Mécanique des fluides (ISIN)
	BAUMANN	Physique 1 ^{er} cycle	N...	Mathématiques
	DURAND	Physique	N...	Mathématiques P.C.
	GRANGE	Physique (ISIN)	N...	Mathématiques C.B.G.
	DEPAIX	Probabilités et statistiques	N...	Physiologie Animale
	BAVEREZ	Chimie (ENSIC)	N...	Mathématiques M.P.
	CHAMBON	Exploi. Minière (Mines)	N...	Chimie Organique
	HUSSON	Physique (ENSEM)	N...	Chimie (ENSIC)
	WEISSLINGER	Physique	N...	Mathématiques

CHARGES D'ENSEIGNEMENTS

MM. AMARIGLIO - COEURE - DAVRAINVILLE - GIRARDEAU - HILY - MAURIN -
NOVERRAZ - OVAERT - RUYER - WEBER -

In Memoriam

Médecin-Lieutenant Guy SALAVERT

A MA MERE

A mon Maître

AVANT - PROPOS

Les travaux qui sont présentés ici ont été, pour la plus grande partie, effectués à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques (Université de Nancy) et au Centre de Cinétique Physique et Chimique (Centre National de la Recherche Scientifique) sous la direction de Monsieur le Professeur LE GOFF ; ils s'insèrent donc dans un ensemble d'études consacrées à la connaissance du mécanisme élémentaire des réactions hétérogènes et à la maîtrise du fonctionnement des réacteurs chimiques.

C'est Monsieur le Professeur LETORT, Membre de l'Institut, Directeur Général Scientifique du Centre d'Etudes et de Recherches des Charbonnages qui, après nous avoir accueilli comme étudiant à l'Ecole des Industries Chimiques, nous a recommandé de choisir le Laboratoire de Monsieur LE GOFF pour y préparer notre thèse ; qu'il veuille bien trouver ici l'expression de notre respectueuse reconnaissance pour le rôle qu'il a ainsi joué lors de deux orientations fondamentales de notre carrière. C'est dire combien nous sommes sensible à l'honneur qu'il nous fait en acceptant de participer à notre jury.

Monsieur le Professeur LE GOFF, Directeur du Centre de Cinétique Physique et Chimique, a suivi, par le détail, la progression de ce travail ; il nous est profondément agréable de dire ici à notre Maître toute notre gratitude et toute notre admiration non seulement pour sa participation au présent ouvrage mais encore et surtout pour l'exemple et l'enseignement qu'il nous donne jour après jour.

Il nous montre chaque jour comment un travail ininterrompu et un sens aigu de l'essentiel permettent d'aborder avec un égal bonheur les sujets si divers qui constituent la science du Génie Chimique.

Il nous montre chaque jour comment un Patron, tout en restant conscient de ses prérogatives, peut susciter les initiatives et même les critiques et faire ainsi régner autour de lui une ambiance de liberté créatrice.

A diverses reprises il nous a confié des responsabilités au Centre de Cinétique : ces travaux comme celui que nous présentons ici, doivent beaucoup à son souci d'exiger et à son art d'obtenir le meilleur de chacun de ceux qui dépendent de lui.

Nous avons toujours apprécié l'amabilité souriante avec laquelle Monsieur le Professeur BARRIOL sait présenter les raisonnements les plus abstraits et répondre à des questions parfois fort diverses en faisant bénéficier chacun de l'étendue de son savoir. C'est pourquoi nous avons été très sensible à l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider notre jury et de nous proposer notre deuxième sujet.

Nous avons toujours trouvé auprès de Monsieur le Professeur BASTICK, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, ainsi qu'auprès de ses prédécesseurs, un appui bienveillant que ce soit au titre d'élève, de chercheur ou d'enseignant. Nous avons été touché par la spontanéité avec laquelle il a accepté de faire partie de notre jury et nous lui en sommes reconnaissant.

Par son intermédiaire, nous voudrions également remercier tout le corps Enseignant de l'Ecole pour la formation donnée à l'élève, pour les services rendus à l'enseignant ou au chercheur.

Nos premiers travaux sur l'étude des réacteurs chimiques en régime de Knudsen ont été effectués sur l'ordinateur 650 du Centre Universitaire de Calcul Automatique que dirige Monsieur le Professeur LEGRAS. C'est par lui que nous avons eu connaissance de la méthode de Monte-Carlo et nous le remercions des conseils qu'il a toujours accepté de nous donner.

Monsieur le Professeur DUVAL a joué un grand rôle dans notre formation : nous avons eu en effet le privilège de faire partie du petit groupe qui, à une certaine époque, se réunissait autour de lui, matin et soir, rue Sainte Catherine. Nous n'oublions certes pas les joyeux moments que nous avons passés en ce lieu et les amitiés que nous y avons nouées mais nous conservons aussi le souvenir de nos conversations avec le Professeur DUVAL ; les "happy fews" que nous étions ont apprécié l'érudition, la perspicacité et l'enthousiasme du savant tout autant que la loyauté, la modestie et la finesse de l'homme. C'est avec respect que nous lui exprimons notre reconnaissance pour les moments passés ensemble.

Nous nous tournons ici vers nos chères Alpes du Dauphiné pour dire tout ce que nous devons à cette terre et à ceux qu'elle porte. C'est là, plus qu'ailleurs, que nous avons toujours puisé la force d'avancer obstinément et la joie de repartir après les moments de découragement.

Chef de groupe au Centre de Cinétique, nous avons été amené à exercer des responsabilités directes auprès de certains chercheurs et nous avons le sentiment qu'ils n'ont pas toujours trouvé auprès de nous la disponibilité qu'ils étaient en droit d'exiger et que leur qualité

méritait ; que ceux-ci et en particulier Roger LAVERTU, Hans Gunther LINTZ et Michel CATTE soient remerciés pour leur patience à notre égard et pour ce qu'ils nous ont apporté par leurs questions.

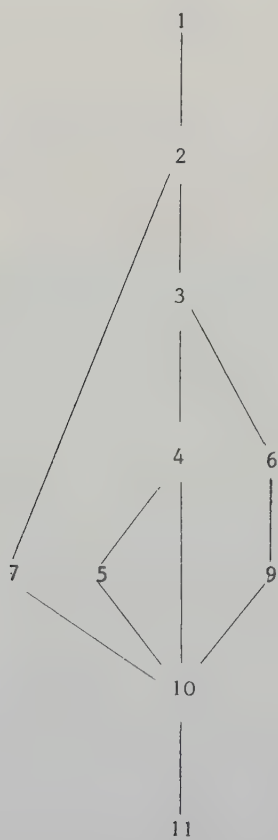
Maître Assistant à l'Ecole des Industries Chimiques, nous remercions nos Elèves : leurs questions exigeantes sont un irremplaçable ferment. Ceux d'entre eux qui ont pris part, au titre de leurs "recherches personnelles", à des travaux voisins de ceux qui sont exposés ici, méritent une mention particulière : J. DESARNAUTS, J. DEMARTINI, P. VAYN et J.B. CAILLAUD ont su, dans les tâches que nous leur avons confiées, ne pas se contenter d'être des exécutants mais y apporter leur marque personnelle.

On ne passe pas de longues années dans une Maison sans devoir à l'obligé d'une multitude de personnes : la liste serait trop longue de ceux à qui nous sommes redevables d'au moins un service.

Mademoiselle HENRY a su, avec une efficacité souriante, assurer la tâche ingrate de dactylographier ce manuscrit ; en sa personne c'est à la compétence et au dévouement de tous les membres des services techniques et administratifs de l'Ecole et du Centre que nous rendons hommage.

Enfin, nous n'oublions pas nos camarades du laboratoire : tout particulièrement notre ami A. CASSUTO et tous ceux avec lesquels nous avons eu des discussions d'autant plus fructueuses qu'elles furent plus animées. Quant à la joyeuse équipe des "seigneurs de l'I.B.M." son efficacité, comme son sens de l'humour, démontrent, s'il en est besoin, que le calcul électronique ne se limite pas à la manipulation d'une cascade de 0 et de 1!

ORGANIGRAMME DE DEPENDANCE LOGIQUE DES CHAPITRES



SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>1ère PARTIE</u> : Les équations générales des réacteurs hétérogènes	5
Chap. 1 : Définition des grandeurs caractéristiques d'un réacteur chimique ouvert	5
Chap. 2 : Relations entre les grandeurs caractéristiques d'un réacteur	11
Chap. 3 : Grandeurs locales : relations entre les densités de chocs sur une paroi	21
Chap. 4 : Grandeurs locales : concentrations	25
<u>2ème PARTIE</u> : Le réacteur hétérogène cylindrique en régime de Knudsen : les solutions numériques approchées	31
Chap. 5 : Le cas du trou en mince paroi	31
Chap. 6 : Les grandeurs caractéristiques du réacteur cylindrique hétérogène en régime de Knudsen	37
Chap. 7 : Le traitement diffusionnel classique	43
Chap. 8 : Résolution approchée de l'équation de Clausing généralisée	51
<u>3ème PARTIE</u> : Le réacteur hétérogène cylindrique en régime de Knudsen : étude expérimentale numérique par la méthode de Monte-Carlo	59
Chap. 9 : Description du principe des expériences numériques (méthode de Monte-Carlo)	59
Chap. 10: Résultats d'ordre physique, transparence, densité de chocs, nombres moyens de chocs, ... pour des particules inertes	65
Chap. 11: Etude d'un réacteur cylindrique régulier : cas d'une réaction unique	87
<u>CONCLUSION</u>	105
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	110

Ci-contre : Projection des trajectoires de 20 molécules dans un tube cylindrique en régime de Knudsen.

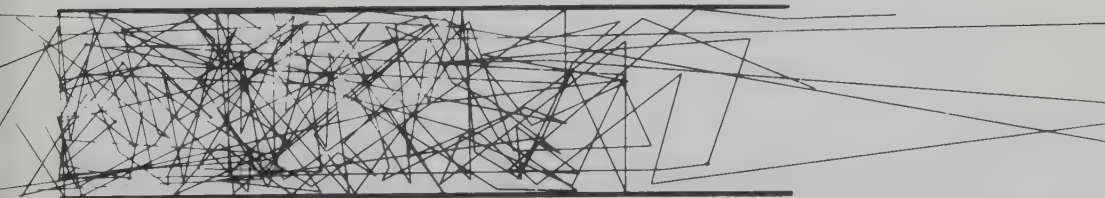
La longueur du tube est égale à 8 fois son rayon.

Les molécules sont "introduites" dans la section droite située à gauche de façon uniforme et isotrope ; les amorces de trajectoires situées à gauche de cette section droite sont dues à des molécules qui sortent du tube en retraversant la surface d'introduction.

L'analyse est le seul instrument dont on se soit servi jusqu'à ce jour dans la science des probabilités pour déterminer et fixer les rapports du hasard ; la géométrie paraissait peu propre à un ouvrage aussi délié ; cependant, si l'on y regarde de près, il sera facile de reconnaître que cet avantage de la géométrie sur l'analyse est tout à fait accidentel, et que le hasard selon qu'il est modifié et conditionné, se trouve du ressort de la géométrie aussi bien que de celui de l'analyse...

Pour mettre donc la géométrie en possession de ses droits sur la science du hasard, il ne s'agit que d'inventer des jeux qui roulent sur l'étendue et sur ses rapports, ou calculer le petit nombre de ceux de cette nature qui sont déjà trouvés ; le jeu du franc carreau peut nous servir d'exemple...

Georges Louis de BUFFON, Essai d'arithmétique morale, Paris, 1777.



INTRODUCTION

- I -

Tout réacteur chimique est le siège de processus qui peuvent être classés en deux catégories :

- des processus physiques de transfert de matière ou de chaleur grâce auxquels certaines molécules ont la possibilité de réagir ;

- des processus chimiques de transformation au cours desquels une réaction physiquement possible se produit effectivement.

Ces processus peuvent être étudiés d'un point de vue macroscopique : c'est ce que l'on fait généralement. On écrit alors, pour chaque constituant, qu'une "vitesse de création" de matière (processus chimique) est égale à la somme d'une vitesse d'accumulation locale et d'un flux (diffusion, convection). Ce traitement conduit à des équations dont le formalisme est celui de l'équation de la diffusion et dont l'étude constitue la théorie classique des réacteurs.

Il ne faut toutefois pas oublier qu'il existe une autre voie d'approche : le point de vue microscopique qui consiste à s'intéresser au sort individuel de chaque molécule : il est significatif que la théorie moderne des réacteurs se soit orientée vers l'étude des temps de séjour et surtout de la distribution des temps de séjour. L'étude des processus physiques se pose alors en termes de parcours des molécules, de nombres de chocs subis par ces molécules et de probabilité pour une molécule de subir un nombre donné de chocs pendant son séjour dans le réacteur ; les processus chimiques se décrivent en termes de probabilité qu'une réaction ait lieu au cours de chaque choc.

- II -

Lorsque les lois de probabilité qui régissent les trajets des molécules dans une enceinte sont bien connues, il est possible de

construire sur le papier un modèle qui représente parfaitement la réalité microscopique à l'intérieur de cette enceinte ; c'est à dire qu'il est possible, toujours sur le papier, de construire des trajectoires qui sont, à tous points de vue, identiques à celles que parcourent réellement les molécules.

Grâce à sa rapidité de calcul, l'ordinateur permet de construire de tels trajets aléatoires en nombre suffisant pour avoir une représentation statistiquement acceptable des trajets des molécules dans un réacteur. Grâce à sa capacité de mémoire, il permet de conserver sur chaque trajectoire suffisamment d'information pour fournir à l'observateur une représentation détaillée des phénomènes dont chaque point du réacteur est le siège.

Ainsi utilisé, l'ordinateur devient un instrument d'expériences. Dans un tel cas (il en existe d'autres) la programmation de l'ordinateur puis l'exploitation du programme ne sont plus un travail d'exécutant - fût-il supérieur - mais sont en tous points semblables à la conception et à l'exploitation d'un appareil classique de laboratoire.

Seules diffèrent alors les sources d'incertitudes. En effet l'expérience de laboratoire utilise en général un nombre énorme de molécules de sorte que les fluctuations statistiques des phénomènes étudiés sont faibles par rapport aux incertitudes dues au caractère imparfait des instruments d'expérience. Il existe cependant des expériences d'un autre type et qui portent sur des nombres de particules suffisamment faibles pour que ces fluctuations statistiques deviennent importantes. C'est à ces techniques de comptage que s'apparente l'expérimentation numérique : les incertitudes dues au caractère imparfait des appareils ayant disparu, seules subsistent les incertitudes dues au caractère aléatoire du phénomène étudié.

- III -

Aspect moléculaire et expérimentation numérique : c'est autour de ces deux idées que s'articule le présent travail qui, par son esprit, prolonge les travaux antérieurs de P. LE GOFF (réf. 1, 4, 10).

Dans une première étape, un tel projet ne pouvait être mis en oeuvre qu'à l'occasion d'un réacteur relativement simple, fonctionnant en régime permanent ; le réacteur cylindrique en régime de Knudsen, siège d'une réaction hétérogène du premier ordre, présente plusieurs avantages :

- l'écoulement, physique, d'un gaz inerte dans une canalisation cylindrique est bien connu depuis les travaux de pionniers de M. KNUDSEN (réf. 5) et P. CLAUSING (réf. 2) ;

- les études antérieures de tels réacteurs, s'appuyant sur une mise en équation classique, bien que non contredites par l'expérience, se révélaient peu convaincantes pour le lecteur attentif ;

- les lois gouvernant le mouvement des molécules dans un tel réacteur, sont simples et parfaitement connues ;

- le sort des particules qui s'y trouvent est indépendant de leur histoire antérieure, ce qui permet de faire l'étude d'un tel réacteur "hors du temps" ;

- indépendamment de l'intérêt propre d'une telle étude, ses résultats peuvent s'appliquer à des domaines fort variés : écoulement dans les catalyseurs poreux, technique du vide, étude au laboratoire de l'acte primaire des réactions hétérogènes.

1ère partie : LES EQUATIONS GENERALES DES REACTEURS HETEROGENES:

CHAPITRE I

DEFINITION DES GRANDEURS CARACTERISTIQUES D'UN REACTEUR CHIMIQUE OUVERT

RESUME

Ce chapitre introductif a pour objet de présenter les notions générales relatives aux réacteurs chimiques et de définir avec précision les grandeurs nécessaires aux raisonnements ultérieurs : on fait, dans ce but l'inventaire des divers événements et en particulier des divers types de chocs qui caractérisent le séjour d'une molécule dans un réacteur. On montre ainsi qu'un réacteur peut être décrit par la superposition de deux réacteurs fictifs et distincts que l'on désigne par les noms de transréacteur et de retroréacteur.

On énonce enfin deux hypothèses restrictives qui serviront de base à l'ensemble du présent travail.

On désigne sous le nom de réacteur chimique ouvert, tout dispositif susceptible de provoquer des modifications chimiques parmi les particules qui le traversent. Il s'agit en général d'une enceinte où séjourne de la matière mais il peut s'agir aussi, par exemple, d'un faisceau moléculaire pénétrant dans une région où se trouvent des molécules, des électrons, des photons, ...

Généralement cette enceinte se trouve placée entre deux canalisations d'entrée et de sortie ; c'est ainsi que l'on est amené à définir le rendement d'un réacteur par la variation de la composition du flux de matière entre la canalisation d'entrée et la canalisation de sortie en régime stationnaire.

Pour préciser ces notions nous dirons qu'une molécule est "entrée" dans le réacteur dès qu'elle a franchi, en direction de celui-ci, une surface fictive E ; le trajet que suivra une molécule après son entrée peut, indépendamment de toute transformation chimique, se terminer de diverses manières (fig. 1-1) :

- elle peut franchir une autre surface fictive S que l'observateur juge intéressante parce qu'elle conduit par exemple à un analyseur ou pour toute espèce de raison, et qu'il désigne par conséquent sous le nom de sortie,

- elle peut aussi franchir en sens inverse la surface d'entrée E et l'on sait que ce cas est en général le plus fréquent en régime moléculaire,

- elle peut également être "consommée" dans le réacteur lors d'un choc sur la surface C de celui-ci et n'en plus jamais sortir : tel serait le cas d'une adsorption,

- elle peut enfin sortir du réacteur en franchissant d'autres surfaces S' (pompages annexes, fuites, etc...) et échapper ainsi à l'observateur.

Dans une telle situation la notion de rendement devient fort délicate à définir et peut même perdre son sens physique simple lorsque, par exemple, l'existence d'une réaction chimique modifie la façon dont les molécules se répartissent entre les surfaces E, S et S' lors de leur sortie du réacteur.

Nous nous limiterons donc au cas où :

Hypothèse 1 : les lois qui régissent les trajectoires des particules dans le réacteur ne sont pas modifiées par les transformations chimiques que ces particules peuvent subir.

Nous pouvons alors remarquer que, si la transformation chimique donne naissance à plusieurs produits de nature différente pour chaque

molécule transformée, l'abondance relative de ces produits reste constante en quelque point que l'on l'observe et ne dépend que de la stoechiométrie de la réaction : si, par exemple, chaque réaction produit $H_2 + CO$ (cas de l'action de l'eau sur du tungstène carburé), il résulte de l'hypothèse 1 que les quantités de produits qui sortent par une surface quelconque sont dans le rapport $H_2/CO = 1$.

Ceci nous permettra de ne considérer qu'une seule des particules qui résultent de la transformation d'une molécule : en effet, statistiquement parlant, le sort de toutes les particules "produits" est identique : c'est pour cette raison que dans la suite du présent travail nous parlerons en général de la particule initiale et de la particule transformée. Nous pouvons en outre remarquer dès maintenant que, statistiquement parlant bien entendu, le sort de chacun des produits résultant de la transformation d'une particule est le même que celui qu'aurait connu cette particule si elle ne s'était pas transformée.

Nous appellerons TRANSPARENCE φ du réacteur la probabilité pour une molécule (entrant par E) de sortir par S : nous dirons alors qu'il s'agit d'une molécule de type direct et nous désignerons les grandeurs relatives à ces particules directes par une lettre surmontée d'une flèche dirigée vers la droite : $\vec{G}$.

De façon analogue une molécule de type inverse sera une molécule sortant par E et les symboles des grandeurs correspondantes seront affectés d'une flèche dirigée vers la gauche : $\vec{G}$.

On constate alors que tout se passe comme si le réacteur était la superposition de deux réacteurs fictifs et distincts :

- un Transréacteur dans lequel évolueraient les seules particules directes,
- un Retroréacteur relatif aux seules particules inverses.

Nous définirons le rendement $\vec{B}$ du transréacteur comme la probabilité pour une molécule sortant par S, d'avoir subi la transformation chimique au cours de son séjour dans le réacteur. De même, le rendement $\vec{B}$ du retroréacteur est la probabilité pour une molécule sortant par E, d'avoir subi la transformation chimique au cours de son séjour dans le réacteur.

En toute rigueur, dans les deux définitions qui précèdent, il faudrait remplacer l'expression "au cours de son séjour" par l'expression "au cours de son dernier séjour" : des particules transformées dans le retroréacteur peuvent en effet pénétrer à nouveau dans le réacteur et finalement, après un nouveau séjour (et peut-être d'autres), sortir par S. Nous ne nous intéressons pas à ce cas, pour le moment, dans la mesure où nous ne précisons pas la nature des enceintes qui se trouvent en amont de E ou en aval de S et où les molécules entrant par E sont supposées

TABLEAU 1-1

Répartition des molécules qui ont séjourné dans un réacteur en fonction de leur sort à l'issue de ce séjour

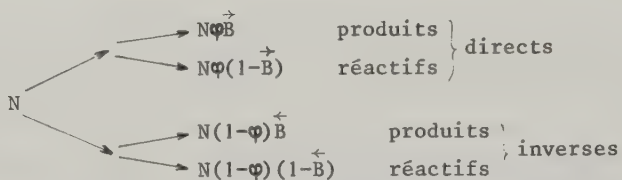
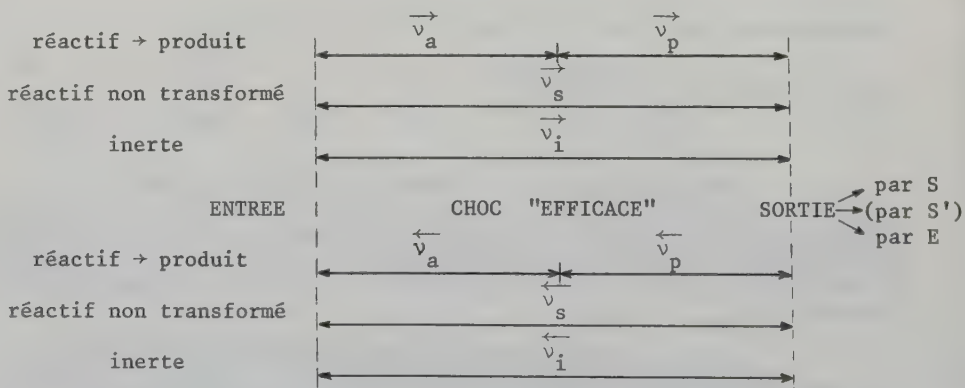


TABLEAU 1-2

Définition des divers nombres de chocs qui peuvent caractériser le séjour d'une particule dans un réacteur.



FIGURES : Toutes les figures sont rassemblées à la fin de l'ouvrage

"vierges". Nous verrons plus loin comment il faut tenir compte de ce phénomène dans la pratique lorsque, par exemple, on interprète les résultats d'une mesure expérimentale de rendement.

Si nous considérons alors N molécules entrant par E nous voyons qu'elles se répartissent en cinq catégories qui sont définies sur le tableau 1-1.

Il est important de remarquer que la transparence φ peut être définie en l'absence de réaction chimique et n'est pas modifiée par l'existence de celle-ci dans la mesure où l'hypothèse 1 est satisfaite : cette transparence est également la probabilité pour une molécule inerte de sortir par S ; cette remarque permet de généraliser les définitions précédentes des rendements au cas où la réaction est une réaction de consommation et où il n'y a pas de particules transformées : il suffit en effet de remplacer dans le tableau 1-1 le mot "produit" par le mot "consommé".

On voit que, dans ce dernier cas, le nombre total de molécules consommées est :

$$N (1-\varphi) \vec{B} + N \varphi \vec{B}$$

et que le rendement de consommation est par conséquent :

$$B = \varphi \vec{B} + (1-\varphi) \vec{B}$$

Nous verrons plus loin qu'il y a lieu de définir enfin un rendement observable différent des précédents.

Considérons maintenant dans son détail le trajet d'une particule pendant son séjour dans le réacteur. Ce trajet est constitué par une série de segments de droite parcourus entre deux chocs ; ces chocs peuvent s'être produits soit avec d'autres molécules, soit avec les parois solides qui définissent le réacteur. C'est au cours de chacun de ces chocs que peuvent se produire des modifications chimiques.

Nous appellerons rendement de choc b la probabilité pour une molécule de réagir lorsque un choc a lieu c'est à dire lorsque cette réaction est physiquement possible.

Au cours de ce travail nous nous limiterons aux réacteurs purement hétérogènes, c'est à dire :

Hypothèse 2 : Les transformations chimiques considérées ne peuvent se produire qu'au cours des chocs que les particules subissent avec la paroi solide du réacteur.

Par conséquent lorsque, dans ce travail, nous dénombrerons les chocs subis par les particules durant leur séjour dans le réacteur, nous ne nous intéresserons qu'aux chocs subis sur les surfaces chimique-

ment actives de celui-ci ; les autres chocs (subis en phase homogène ou bien sur des parois chimiquement inactives du réacteur) n'interviennent en effet que dans les lois de probabilité qui régissent le sort de la particule entre deux chocs sur des parois actives.

Considérons donc tout d'abord une molécule inerte ; nous appellerons v_i le nombre de chocs qu'elle aura subis (sur des parois actives) pendant son séjour dans le réacteur. Si nous nous intéressons aux particules directes, par exemple, nous désignerons par $P(v_i)$ la probabilité pour qu'une telle particule aie subi v_i chocs avant de sortir ; nous définirons de la même façon $\overleftarrow{P}(v_i)$ pour les particules inverses.

Nous désignerons par $\overrightarrow{v}_i = \sum_1^\infty v_i \overrightarrow{P}(v_i)$ le nombre moyen de chocs subis par les particules inertes de type direct. Nous définirons de même $\overleftarrow{v}_i$ pour les particules inverses. Plus généralement, le symbole :

$$\overrightarrow{v}_i^m = \sum v_i^m \overrightarrow{P}(v_i)$$

désigne, de façon analogue, le moment non centré d'ordre m de la distribution des nombres de chocs subis par les particules de type direct et le symbole $\overleftarrow{v}_i^m$ représente la même grandeur dans le cas des particules de type inverse.

Considérons maintenant le cas d'une particule susceptible de réagir mais qui sort du réacteur sans avoir subi de transformation chimique. Nous désignerons par v_s le nombre de chocs qu'elle aura subis au cours de son séjour dans le réacteur ; comme précédemment et suivant qu'il s'agira d'une particule de type direct ou inverse, nous définirons les probabilités $P(v_s)$ et $\overleftarrow{P}(v_s)$, les nombres moyens $\overrightarrow{v}_s$ et $\overleftarrow{v}_s$ et les moments non centrés d'ordre m : $\overrightarrow{v}_s^m$ et $\overleftarrow{v}_s^m$.

Considérons enfin le cas d'une particule réactive qui sort transformée du réacteur : il faut distinguer deux étapes dans l'histoire de son séjour dans le réacteur : la première s'achève au moment où la particule subit la transformation chimique et elle est caractérisée par le nombre de chocs v_a (choc de la réaction compris) ; la deuxième étape est postérieure à la réaction et elle est caractérisée par le nombre de chocs v_p ; à ces nombres de chocs on associera en les définissant comme précédemment les probabilités de subir un certain nombre de chocs, les valeurs moyennes et les moments non centrés d'ordre m .

On trouvera dans le tableau 1-2 une représentation des diverses définitions qui viennent d'être données.

CHAPITRE 2

RELATIONS ENTRE LES GRANDEURS CARACTERISTIQUES

D'UN REACTEUR

RESUME

On montre que le rendement d'un réacteur peut être calculé lorsque l'on connaît les nombres de chocs subis par les molécules dans ce réacteur.

On montre notamment que la connaissance de la distribution des nombres de chocs subis par une particule inerte est nécessaire et suffisante pour calculer le rendement du réacteur.

On établit en particulier les deux relations :

$$B = \frac{v_i b}{1 + v_p b}$$

où v_i et v_p sont les valeurs moyennes des nombres de chocs subis respectivement par une particule inerte et par les produits de la réaction,

$$B = 1 - \phi \left[\frac{\text{Log}(1-b)}{j} \right]$$

où ϕ est la fonction caractéristique de la distribution des nombres de chocs subis par une particule inerte.

Nous établirons dans ce chapitre quelques relations générales qui sont des conséquences des définitions du chapitre précédent ; ces relations supposent réalisée l'hypothèse 1, c'est à dire que les trajectoires suivies par les particules ne dépendent pas de leur nature chimique ; par contre, l'hypothèse 2 d'un réacteur purement hétérogène n'est pas nécessaire pour l'établissement de ces relations.

On conçoit en effet que les grandeurs que nous avons définies et en particulier les divers nombres de chocs ne sont pas indépendantes.

Toute ligne continue brisée constituée uniquement de segments de droites et reliant un point de E à un point de E ou de S (ou de S') est une trajectoire possible des particules (fig. 2-1-a). Il faut remarquer que lorsque l'on s'intéresse exclusivement aux chocs à la paroi, une telle trajectoire peut être symbolisée et remplacée par la "trajectoire" représentée sur la figure 2-1-b.

RELATIONS ENTRE NOMBRES DE CHOCS MOYENS ET RENDEMENTS

Considérons alors toutes les particules dont la trajectoire peut être représentée par une ligne $M_1, M_2, \dots M_n, M_{n+1}, \dots$ ou par une trajectoire infiniment voisine, c'est à dire située à l'intérieur d'un cylindre de section droite dS infiniment petite et dont l'une des génératrices serait la trajectoire $M_1, M_2, \dots M_n, \dots$; bien que sur la figure 2-1-b nous ayons supposé que les événements qui se produisent en $M_1, M_2, \dots$ soient des chocs à la paroi, on verra facilement que cette hypothèse n'est nullement nécessaire pour les raisonnements qui vont suivre ; la probabilité pour une particule de suivre une trajectoire telle que celle que nous considérons ici ne dépend pas des transformations chimiques qui peuvent survenir au cours de l'un des v chocs caractéristiques de cette trajectoire. Une particule réactive qui subit v_a puis v_p chocs le long de cette trajectoire subirait donc, si elle était inerte, $v_i = v_a + v_p$ chocs (de même $v_i = v_s$ dans le cas d'une particule réactive non transformée).

On voit que, si l'on connaît les trajectoires suivies par un très grand nombre N de particules réactives, on peut affirmer que, statistiquement parlant, N particules inertes suivraient les mêmes trajectoires. Les N particules réactives se diviseraient en NB produits et en N(1-B) réactifs non transformés et le nombre total de chocs subis par ces N particules serait :

$$NB (\bar{v}_a + \bar{v}_p) + N (1-B) \bar{v}_s$$

et il est égal au nombre total $N \bar{v}_i$ que subiraient dans le même réacteur les N particules inertes, c'est à dire que :

$$B (\bar{v}_a + \bar{v}_p) + (1-B) \bar{v}_s = \bar{v}_i \quad (2-1)$$

On remarquera que nous n'avons pas précisé ici de quel type de particules il s'agissait et que cette relation est valable pour n'importe quelle population de particules à partir du moment où l'on peut définir des nombres moyens de chocs et un rendement ; en particulier cette relation est valable pour les particules directes et pour les particules inverses, et l'on peut donc écrire :

$$\vec{B} (\vec{v}_a + \vec{v}_p) + (1-\vec{B}) \vec{v}_s = \vec{v}_i \quad (2-1-a)$$

$$\overleftarrow{B} (\overleftarrow{v}_a + \overleftarrow{v}_p) + (1-\overleftarrow{B}) \overleftarrow{v}_s = \overleftarrow{v}_i \quad (2-1-b)$$

Considérons de nouveau N particules réactives : le nombre total de chocs qui se produisent durant leur séjour dans le réacteur est $N\bar{v}_i$; parmi ceux-ci, $NB\bar{v}_p$ sont dus à des produits de la réaction : le nombre de chocs dus aux réactifs est donc :

$$N (\bar{v}_i - B \bar{v}_p)$$

c'est le nombre d'occasions de réaction dont une proportion b est efficace ; le nombre NB de molécules transformées est donc :

$$NB = N (\bar{v}_i - B \bar{v}_p) b$$

relation qui s'écrit encore :

$$B = \frac{\bar{v}_i b}{1 + \bar{v}_p b} \quad (2-2)$$

et qui, comme la relation (2-1), peut être appliquée à toutes sortes de populations de particules et en particulier aux particules directes et aux particules inverses :

$\vec{B} = \frac{\vec{v}_i b}{1 + \vec{v}_p b}$	(2-2-a)
$\overleftarrow{B} = \frac{\overleftarrow{v}_i b}{1 + \overleftarrow{v}_p b}$	(2-2-b)

Remarquons que ces relations (2-2) présentent une grande analogie formelle avec la relation approchée :

$$B = \frac{\bar{v}_i b}{1 + \bar{v}_i b}$$

démontrée par P. LE GOFF (réf. 1) ; elle est toutefois beaucoup plus générale.

Remarquons également que la connaissance du rendement de choc b et du nombre moyen de chocs $\bar{v}_i$ ne suffit pas pour prévoir le rendement d'un réacteur : le nombre de chocs $\bar{v}_p$ qui figure au dénominateur dépend en effet de b même si, comme nous le verrons, il reste de l'ordre de grandeur de $\bar{v}_i$.

Ce dernier résultat pourrait paraître surprenant à première vue ; en réalité il correspond au fait que la connaissance de la distribution $P(v_i)$ des nombres de chocs est nécessaire pour prévoir le rendement du réacteur : si l'on compare deux distributions de nombres de chocs correspondant au même nombre moyen de chocs, on conçoit que, lorsque b est faible, celle qui favorise le plus les nombres de chocs élevés correspondra à un plus grand rendement du réacteur ; si au contraire, b est voisin de 1, le rendement du réacteur dépendra surtout de la probabilité $P(0)$ pour une molécule de sortir du réacteur sans subir de choc.

CALCUL DU RENDEMENT A PARTIR DE LA DISTRIBUTION DES NOMBRES DE CHOCS SUBIS

PAR UNE PARTICULE INERTE

Considérons donc N molécules subissant v et exactement v chocs :

Nb réagiront au premier choc,

$N(1-b)$ b au second,

...

$N(1-b)^{k-1} b$ au k ième choc,

et ainsi de suite jusqu'à $k = v$: le nombre total de molécules qui réagissent au cours des v chocs est donc :

$$\sum_{k=1}^{k=v} N \frac{b}{1-b} (1-b)^{k-1} = N \{1 - (1-b)^v\}$$

c'est à dire que la probabilité, que nous appellerons $B(v)$ de réagir au cours de l'un quelconque des v chocs, est :

$$B(v) = 1 - (1-b)^v$$

Supposons alors que, pour une certaine catégorie de molécules inertes, nous connaissions la distribution des nombres de chocs v_i , c'est à dire la fonction $P(v_i)$. Si l'on considère maintenant que ces molécules ne sont pas inertes mais au contraire réactives, sur N molécules $NP(v_i)$ subissent v_i chocs, dont

$$NP(v_i) \{1 - (1-b)^{v_i}\}$$

réagissent, c'est à dire que, au total,

$$\sum_{v_i=1}^{v_i=\infty} NP(v_i) [1 - (1-b)^{v_i}]$$

réagissent ; le rendement d'un tel réacteur est donc :

$$\begin{aligned} B &= \sum_{v_i=1}^{\infty} [1 - (1-b)^{v_i}] P(v_i) \\ &= \sum P(v_i) - \sum (1-b)^{v_i} P(v_i) \\ &= 1 - \sum e^{v_i \text{ Log } (1-b)} P(v_i) \end{aligned}$$

c'est à dire que :

$$B = 1 - \phi \left[\frac{\text{Log}(1-b)}{j} \right] \quad (2-3)$$

où $\phi(x)$ désigne la fonction caractéristique de la distribution des nombres de chocs v_i et où $j^2 = -1$.

En général, la fonction caractéristique ϕ n'est pas connue. Si l'on utilise son développement en série entière, en fonction des moments non centrés v_i^k de la distribution des nombres de chocs, la relation 2-3 s'écrit :

$$B = -v_1 \text{Log}(1-b) - v_1^2 \frac{\text{Log}^2(1-b)}{2} - \dots - v_1^k \frac{\text{Log}^k(1-b)}{k} \dots \quad (2-4)$$

La connaissance de la distribution des nombres de chocs subis par une molécule inerte au cours de son séjour dans le réacteur, permet donc de calculer le rendement B de celui-ci à condition que soit respectée l'hypothèse 1 ; on voit bien que cette connaissance de la distribution des nombres de chocs est non seulement suffisante mais aussi nécessaire pour calculer le rendement et que la connaissance du nombre moyen de chocs, c'est à dire du seul premier moment, ne suffit pas pour ce calcul.

Exemple d'application

Comme nous le verrons plus loin, nous avons trouvé pour un retroréacteur cylindrique de rayon r et de longueur $\ell = 10r$, en régime de Knudsen, les valeurs suivantes pour les moments non centrés de la distribution des v_i :

ordre :	1	2	3	4	5	6
valeur :	7,58	$1,83 \cdot 10^2$	$7,77 \cdot 10^3$	$4,49 \cdot 10^5$	$3,17 \cdot 10^7$	$2,60 \cdot 10^9$

Si l'on calcule alors la série 2-4 jusqu'à l'ordre k , on trouve, pour $b = 5 \cdot 10^{-2}$, la suite de valeurs :

$k =$	1	2	3	4	5	6
$\sum_1^k$	$38,9 \cdot 10^{-2}$	$14,8 \cdot 10^{-2}$	$32,3 \cdot 10^{-2}$	$19,3 \cdot 10^{-2}$	$28,7 \cdot 10^{-2}$	$22,1 \cdot 10^{-2}$

On voit (fig. 2-2) que cette suite de valeurs tend vers une limite très voisine de $25 \cdot 10^{-2}$; nous verrons plus loin que le rendement de ce réacteur est $24,9 \cdot 10^{-2}$. Avec le même réacteur mais en supposant $b = 5 \cdot 10^{-3}$, l'utilisation des trois premiers termes de la série conduit à $B = 3,579 \cdot 10^{-2}$, le quatrième terme étant de l'ordre de $0,001 \cdot 10^{-2}$ et la valeur calculée par la méthode de Monte-Carlo que nous décrirons plus loin est $3,58 \cdot 10^{-2}$; on constate donc que, même avec un réacteur de rendement relativement faible, la connaissance des premiers moments de la

distribution de nombres de chocs est nécessaire pour le calcul du rendement et que les moments d'ordres élevés jouent un rôle d'autant plus important que le rendement de choc est plus grand.

CAS PARTICULIER DES REACTEURS PUREMENT HETEROGENES

Supposons maintenant que nous ayons affaire à un réacteur purement hétérogène n° 1 comportant uniquement une entrée et une sortie (c'est à dire $\varphi' = 0$). Lorsque N particules entrent par E, N φ sortent par S, N (1- φ) sortent par E et il se produit dans le réacteur :

$$n_{c1} = N \{ \vec{v}_i \varphi + \overleftarrow{v}_i (1-\varphi) \} \quad \text{chocs sur la surface C.}$$

Soit maintenant un réacteur n° 2 différent du premier par le seul fait que la surface S n'est plus ouverte mais consiste en un fond fermé qui renvoie les particules dans le réacteur : il en résulte que la pression dans le réacteur est constante c'est à dire que la densité de chocs est la même en tout point ; appelons φ_r la transparence en retour du réacteur c'est à dire la probabilité pour une molécule qui vient de heurter la paroi S de sortir par E sans revenir heurter S ; on voit alors que le nombre de particules qui subissent i chocs sur S avant de sortir est égal à :

$$N \varphi (1-\varphi_r)^{i-1} \varphi_r$$

et que la surface S subira

$$n_{S2} = N \varphi \varphi_r \sum_{i=1}^{i=\infty} i (1-\varphi_r)^{i-1} = N \varphi \frac{\varphi_r}{1-\varphi_r} \sum_{i=1}^{\infty} i (1-\varphi_r)^i$$

chocs, c'est à dire :

$$n_{S2} = N \frac{\varphi}{\varphi_r}$$

La constance de la densité de chocs impose :

$$\frac{N}{E} = \frac{n_{S2}}{S} = \frac{n_{C2}}{C} \quad \text{donc} \quad \frac{\varphi}{\varphi_r} = \frac{S}{E} \quad (2-5)$$

Soit enfin un réacteur 3 identique au réacteur 1, mais dans lequel les molécules entrent par S et non plus par E ; si l'on admet que dans le réacteur n° 2 la surface S (sur laquelle la densité de chocs était uniforme) réfléchissait les molécules suivant la loi du cosinus, alors ce que nous avons défini comme la transparence en retour du réacteur 2 est égale à la transparence du réacteur 3 : une proportion φ_r des molécules qui rentrent dans 3 par S, sort de ce réacteur par E après avoir subi un nombre de chocs dont nous désignons la valeur moyenne par $\vec{v}_{ir}$ alors qu'une proportion 1- φ de ces molécules sort par S après avoir subi $\overleftarrow{v}_{ir}$ chocs en moyenne. Lorsque n_{S2} molécules entrent par S dans ce réacteur 3, la paroi C subit :

$$n_{C3} = N \frac{\varphi}{\varphi_r} [\vec{v}_{ir} \varphi_r + \overleftarrow{v}_{ir} (1-\varphi_r)] \quad \text{chocs.}$$

Nous pouvons alors considérer les événements dont le réacteur 2 était le siège comme la superposition de deux séries d'événements :

- tous ceux dont le réacteur 1 est le siège et au cours desquels la paroi C subit n_{C1} chocs de la part de N molécules,

- ceux dont le réacteur 3 est le siège lorsque $n_{S2} = N \frac{\varphi}{\varphi_r}$ molécules entrent par S et au cours desquels la paroi subit n_{C3} chocs.

En écrivant que $n_{C2} = n_{C1} + n_{C3}$, on obtient alors :

$$\frac{C}{E} = \vec{v}_i \varphi + \overleftarrow{v}_i (1-\varphi) + \frac{\varphi}{\varphi_r} [\vec{v}_{ir} \varphi_r + \overleftarrow{v}_{ir} (1-\varphi_r)] \quad (2-6)$$

Dans le cas particulier où $\varphi = \varphi_r$, $\vec{v}_{ir} = \vec{v}_i$, $\overleftarrow{v}_{ir} = \overleftarrow{v}_i$, ce qui se produit par exemple lorsque le réacteur possède un plan de symétrie ne coupant ni la surface E ni la surface S, la relation 2-6 s'écrit :

$$\frac{C}{2E} = \vec{v}_i \varphi + \overleftarrow{v}_i (1-\varphi)$$

(2-7)

Nous verrons plus loin comment cette relation se simplifie dans le cas des réacteurs cylindriques et qu'elle est remarquablement bien vérifiée par les valeurs que nous avons trouvées pour les nombres de chocs et les transparences qui caractérisent de tels réacteurs.

CALCUL DES NOMBRES DE CHOCS v_a , v_p , v_s A PARTIR DU RENDEMENT D'UN REACTEUR

Considérons à nouveau N particules subissant v et exactement v chocs ; nous savons que :

$N b (1-b)^{j-1}$ réagissent au j^{e} choc ($0 < j < v$) et que le "rendement" correspondant à ces particules est :

$$B(v) = 1 - (1-b)^v$$

- Soit $v_a(v)$ le nombre moyen de chocs subis par ces particules au moment où elles réagissent :

$$B(v) v_a(v) = b \sum_{j=1}^{j=v} j (1-b)^{j-1}$$

Cette somme se calcule en dérivant $\sum_{j=1}^v (1-b)^j$ par rapport à b , et l'on trouve :

$$b B(v) v_a(v) = (1+vb) B(v) - vb$$

- Soit $v_p(v)$ le nombre moyen de chocs subis par les produits après leur réaction : en écrivant que $v = v_a + v_p$, on voit que :

$$v_p(v) = \frac{v}{B(v)} - \frac{1}{b}$$

Enfin, si l'on appelle $v_s(v)$ le nombre de chocs subis par les $(1-b)^v$ réactifs qui n'ont pas réagi, il est évident que :

$$v_s(v) = v$$

Considérons maintenant un réacteur pour lequel nous connaissons la distribution des nombres de chocs subis par des particules inertes et soit $P(v)$ la fonction de répartition correspondante.

$$\begin{aligned} \text{Nous savons que : } \sum_{v=0}^{\infty} P(v) &= 1 \\ \sum_{v=0}^{\infty} v P(v) &= \bar{v}_1 \\ \sum_{v=0}^{\infty} B(v) P(v) &= B \end{aligned}$$

On voit que :

$$B \bar{v}_a = \sum_{v=0}^{\infty} B(v) v_a(v) P(v)$$

et, puisque $B(0) v_a(0) = 0$

$$\begin{aligned} B \bar{v}_a &= \sum_{v=0}^{\infty} \frac{1+vb}{b} B(v) P(v) - \sum_{v=0}^{\infty} v P(v) \\ &= \frac{B}{b} - \bar{v}_1 + \sum_{v=0}^{\infty} v P(v) B(v) = \frac{B}{b} - \sum_{v=0}^{\infty} v P(v) (1-b)^v \end{aligned}$$

On remarque que :

$$\sum_{v=1}^{\infty} v P(v) (1-b)^{v-1} = \frac{1}{1-b} \sum_{v=0}^{\infty} v P(v) (1-b)^v$$

est égal à dB/db , puisque :

$$1 - B = \sum_{v=0}^{\infty} P(v) (1-b)^v$$

Il en résulte que :

$$B \bar{v}_a = \frac{B}{b} - (1-b) \frac{dB}{db}$$

$$\bar{v}_a = \frac{1}{b} - \frac{(1-b)}{B} \frac{dB}{db}$$

(2-8)

Si l'on écrit de même que :

$$B \bar{v}_p = \int_0^{\infty} B(v) v_p(v) P(v)$$

on trouve :

$$\bar{v}_p = \frac{\bar{v}_i}{B} - \frac{1}{b} \quad (2-9)$$

on retrouve ici la formule $B = \frac{v_i b}{1 + v_p b}$

Enfin :

$$(1-B) \bar{v}_s = \int_0^{\infty} (1-b)^v v P(v) = (1-b) \frac{dB}{db}$$

$$\bar{v}_s = \frac{1-b}{1-B} \frac{dB}{db} \quad (2-10)$$

Nous verrons au chapitre 11 comment ces formules permettent de rendre compte des résultats que nous avons obtenus lors de nos expériences de simulation de réacteurs cylindriques.

CHAPITRE 3

GRANDEURS LOCALES : RELATIONS ENTRE LES DENSITES DE CHOCS SUR UNE PAROI

RESUME

Dans ce chapitre et le suivant, on définira des grandeurs locales représentatives de l'état du fluide qui s'écoule dans le réacteur.

On définit les densités de chocs sur une surface par le flux de molécules qui heurtent un élément de cette surface dans certaines conditions.

On montre que, dans tout réacteur hétérogène, la densité de chocs des réactifs sur la paroi du réacteur est solution d'une équation intégrale.

Dans le chapitre précédent, nous avons considéré "a posteriori" un certain nombre de trajectoires et nous avons dénombré les événements qui avaient pu survenir lorsque une molécule avait suivi ces trajectoires. Nous considérerons au contraire maintenant l'histoire de chaque molécule étape par étape en essayant de prévoir à chaque étape ce que pourra être le sort de la molécule.

Nous définirons à cette fin la "probabilité de vol" $\bar{\omega}(M,N) d\sigma$: M et N sont deux points situés sur les surfaces E, C, S ou S' qui délimitent le réacteur ; $d\sigma$ est un élément de surface situé autour du point N : par définition $\bar{\omega}(M,N) d\sigma$ est la probabilité qu'une molécule partant du point M rencontre pour la première fois depuis son départ de M les limites du réacteur à l'intérieur de l'élément $d\sigma$: si N est sur C, elle y subira son premier choc après celui en M ; si N est sur E, S ou S', elle sortira sans subir de nouveau choc ; remarquons que la fonction $\bar{\omega}$ est une densité de probabilité, c'est à dire que :

$$\int_{\Sigma} \bar{\omega}(M,N) d\sigma = 1$$

où Σ désigne l'ensemble des surfaces qui délimitent le réacteur.

Dans la suite de ce travail, nous supposerons :

Hypothèse 3 : La probabilité de vol $\bar{\omega}(M,N)$ ne dépend que de la position des points M et N dans l'espace.

Cette hypothèse revient en général à dire que lors d'un choc, une molécule "oublie" son histoire antérieure.

Nous définirons de plus la densité de chocs $g(M)$ par le nombre $g(M) d\sigma$ de chocs subis par l'élément $d\sigma$. Ainsi énoncée cette définition n'est pas complète : en général il s'agit du nombre de chocs subis dans l'unité de temps ; cette densité de chocs est liée à la densité d'entrée qui est la densité de chocs en tous points de la surface d'entrée et elle est évidemment proportionnelle au nombre total de molécules qui pénètrent dans le réacteur pendant l'unité de temps. Cette dernière remarque nous amènera dans de nombreux cas à ramener la densité de chocs non pas à l'unité de temps mais à une molécule entrante. On passe de l'une à l'autre de ces deux grandeurs en multipliant la seconde par le produit de la surface d'entrée par la densité moyenne d'entrée.

Nous définirons enfin $g_0(M)$, densité de chocs initiaux par le nombre $g_0(M) d\sigma$ de molécules qui rencontrent l'élément $d\sigma$ sans avoir subi aucun choc depuis leur entrée dans le réacteur ; cette définition doit être évidemment précisée de la même façon que la densité de chocs.

Dans la suite du présent chapitre, nous raisonnerons sur des densités de chocs ramenées à une molécule entrante.

CAS DE PARTICULES INERTES

Considérons le cas de η molécules qui pénètrent et séjournent dans le réacteur : l'élément $d\sigma'$ situé autour du point N subira de leur part $\eta g_o(M) d\sigma'$ chocs initiaux ; en outre, il subira $\eta g(M) \bar{\omega}(M,N) d\sigma d\sigma'$

chocs de la part des molécules provenant de l'élément $d\sigma$ situé autour de M sans avoir subi de chocs intermédiaires ; par conséquent :

$$\eta g(N) d\sigma' = \eta g_o(N) d\sigma' + \int_C \eta g(M) \bar{\omega}(M,N) d\sigma d\sigma'$$

où l'intégration porte sur l'élément différentiel $d\sigma$ et se fait sur toute la surface C puisque les molécules qui proviennent de E sont comptées dans g_o et que, par hypothèse, il ne peut pas en provenir de S ou de S' ; cette relation s'écrit donc :

$$g(N) = g_o(N) + \int_C g(M) \bar{\omega}(M,N) d\sigma \quad (3-1)$$

Nous appellerons cette relation "Equation de Clausing généralisée" : c'est en effet CLAUSING (réf. 2) qui en a donné pour la première fois une démonstration rigoureuse dans le cas particulier de l'écoulement d'un gaz dans un cylindre en régime de Knudsen. Elle a ensuite été démontrée par DE MARCUS (réf. 3) dans le cas d'une conduite de forme quelconque, mais DE MARCUS supposait, comme CLAUSING, un écoulement en régime de Knudsen : la démonstration précédente nous montre que cette équation est beaucoup plus générale puisqu'elle repose uniquement sur les hypothèses 1 et 3 (trajectoires indépendantes de la nature chimique des particules, oubli à chaque choc de l'histoire antérieure). On remarque que, si l'hypothèse 1 est rarement vérifiée en dehors du régime de Knudsen, l'hypothèse 3 est vérifiée dans la plupart des cas courants : il en résulte que l'équation 3-1 régit la grande majorité des écoulements de gaz inertes. On remarque en outre que, très souvent, la grandeur g est assez bien connue expérimentalement : l'équation 3-1 est alors un moyen d'en déduire la probabilité $\bar{\omega}$. En régime de Knudsen la situation est quelque peu différente : les probabilités peuvent en général être calculées et l'équation 3-1 permet alors d'en déduire g .

CAS DE PARTICULES REACTIVES

Considérons maintenant le cas où chaque choc peut être accompagné d'une réaction chimique ; il nous faut alors définir la densité de chocs actifs $\gamma(M)$ par le nombre $\gamma(M) d\sigma$ de chocs subis par l'élément $d\sigma$ de la part des seuls réactifs ; par définition du rendement de choc b

$\rho(M) = b \gamma(M)$ est la densité de chocs efficaces, c'est à dire effectivement suivis d'une réaction chimique ; bien entendu les définitions de ces deux densités doivent être complétées de la même façon que les définitions des densités g et g_o .

Le même raisonnement qui a permis d'établir l'équation 3-1 conduit à l'équation suivante pour la densité de chocs actifs :

$$\gamma(N) = g_o(N) + \int_C (1-b) \gamma(M) \bar{\omega}(M,N) d\sigma \quad (3-2)$$

La résolution des équations 3-2 et 3-1 permet en principe de calculer la transparence et les rendements du réacteur : il suffit en effet de connaître en tout point de C la probabilité pour une molécule qui vient de heurter la paroi de sortir sans subir d'autre choc sur C ; la connaissance de g permet alors de calculer le nombre total de molécules qui sortent du réacteur et celle de γ permet de calculer le nombre total de réactifs qui sortent sans avoir subi de transformation au cours de leur séjour dans le réacteur. Nous en verrons un exemple dans le cas d'un réacteur cylindrique en régime de Knudsen pour lequel il est possible d'obtenir une solution approchée de ces deux équations.

Il faut remarquer que l'équation 3-2 est un peu moins générale que l'équation 3-1 car elle suppose que la probabilité de vol $\bar{\omega}(M,N)$ est indépendante des transformations chimiques qui se produisent à l'intérieur du réacteur ; son utilisation pour calculer les rendements nécessite que l'hypothèse 3 soit satisfaite.

CHAPITRE 4

GRANDEURS LOCALES : CONCENTRATIONS

RESUME

Ce chapitre est consacré à l'examen des relations entre la densité de chocs sur un élément de surface et la concentration en un point voisin de cette surface.

On montre qu'il y a lieu, en général, de distinguer les molécules qui arrivent sur cette surface de celles qui la quittent.

On montre enfin qu'en régime de Knudsen, la relation $g = \frac{1}{4} c.v$ ne s'applique en général pas, à l'exception du cas du gaz uniforme et isotrope.

CETTE SURFACE

Soit un élément de surface dS situé autour d'un point M de l'espace ; cet élément de surface peut être soit un élément de paroi ayant une existence réelle, soit une surface fictive ; désignons le nombre de molécules qui arrivent sur dS ou qui en repartent pendant l'intervalle de temps dt par $g dS dt$: dans le cas d'une surface réelle, g désigne une densité de chocs à la paroi (densité d'arrivée ou densité de départ) ; dans le cas d'une surface fictive, g désigne un flux de molécules dans une certaine direction autour de M ; remarquons que dans l'un et l'autre cas, les considérations du chapitre 3 s'appliquent à cette grandeur.

Désignons par $c d\tau$ le nombre de molécules qui se trouvent dans un élément de volume $d\tau$ autour de M : c'est une concentration : nombre de molécules de l'espèce considérée par unité de volume.

Il est facile de montrer que, si l'on s'intéresse aux seules molécules dont le vecteur vitesse fait un angle θ avec la normale à l'élément dS et a pour module v , les grandeurs g_θ et c_θ sont liées par la relation :

$$g_\theta = c_\theta v \cos \theta \quad (4-1)$$

Il suffit, pour cela, d'écrire que le nombre $g_\theta dtdS$ de molécules qui arrivent sur dS pendant l'intervalle de temps dt entre t et $t+dt$, est égal au nombre $c_\theta v \cos \theta dtdS$ de molécules qui se trouvaient dans l'élément de cylindre de base dS , de longueur vdt et dont les génératrices font l'angle θ avec la normale en dS ; la même démonstration s'applique aux molécules qui partent de l'élément dS : on voit que, dans un cas comme dans l'autre, aucune hypothèse n'a été faite sur les grandeurs g_θ et c_θ . Nous allons voir comment cette relation générale s'applique dans quelques cas particuliers.

CAS D'UN GAZ HOMOGÈNE ET ISOTROPE

Considérons (fig. 4-1) les molécules dont le vecteur vitesse est, en direction, compris dans l'angle solide $d\omega$ et, en module, compris entre v et $v+dv$ et qui arrivent sur l'élément dS , soit :

$$dc_\theta = c_\theta + f(v, \theta) dv \frac{d\omega}{2\pi}$$

leur concentration en M ; la densité de chocs subis par l'élément dS de la part de ces molécules est (densité d'arrivée) :

$$dg_{\downarrow} = c_{\downarrow} f(v, \theta) dv \frac{d\omega \cos \theta}{2\pi}$$

Si l'on suppose le gaz isotrope : $v=0$ à $v=\infty$

$- f(v, \theta)$ ne dépend pas de θ et $\int_{v=0}^{v=\infty} f(v, \theta) dv = \bar{v}$ représente la vitesse moyenne des molécules de ce gaz ;

$- c_{\downarrow}$ représente la concentration en M des molécules arrivant sur dS : la probabilité pour que la direction de leur vecteur vitesse soit à l'intérieur de $d\omega$ est $d\omega/2\pi$, indépendante de θ .

La densité d'arrivée est donc :

$$g_{\downarrow} = c_{\downarrow} \bar{v} \int \frac{d\omega \cos \theta}{2\pi}$$

l'intégrale étant étendue à tout l'espace situé au-dessus de dS ; on voit que :

$$g_{\downarrow} = \frac{1}{2} c_{\downarrow} \bar{v} \quad (4-2)$$

Le même calcul peut être appliqué aux molécules qui repartent de dS et conduira à un résultat semblable pour la densité de départ :

$$g_{\uparrow} = \frac{1}{2} c_{\uparrow} \bar{v} \quad (4-3)$$

(en supposant que la vitesse moyenne soit la même). On remarquera que cette formule 4-3 s'applique en particulier au cas, très général, des particules qui sont émises suivant la loi du cosinus.

Il est clair que $c = c_{\downarrow} + c_{\uparrow}$ est la concentration totale en M c'est à dire la concentration au sens courant du terme.

Dans le cas d'un gaz homogène et isotrope, les vitesses moyennes des molécules qui arrivent sur la surface et qui en repartent sont évidemment les mêmes et les densités d'arrivée et de départ sont également les mêmes et sont égales à la densité de chocs g au sens courant du terme ; on retrouve alors la formule :

$$g = \frac{1}{4} c \bar{v} \quad (4-4)$$

CAS D'UN GAZ NON ISOTROPE EN REGIME DE KNUDSEN

Il faut remarquer que la formule 4-3 qui donne la densité de départ s'applique en particulier au cas où l'élément dS est un élément de paroi solide émettant ou "réfléchissant" des molécules suivant la loi du cosinus.

Par contre, la formule 4-2 n'a a priori, aucune raison de s'appliquer ici. Supposons que la distribution des modules des vecteurs vitesse définie par la fonction $f(v, \theta)$ ne dépende pas des directions d'arrivée des molécules, ce qui est en particulier les cas d'un gaz en équilibre thermique avec les parois de l'enceinte dans laquelle il s'écoule. Si dS' désigne un élément de surface autour d'un point M' de la paroi où la densité de chocs est $g(M')$ et si l'on appelle θ et θ' les angles que fait la droite MM' avec les normales à dS et dS' , (fig. 4-2), on voit que l'élément dS' participe à la concentration $c + (M)$ des molécules arrivant en M pour une quantité $dc +$ telle que :

$$\bar{v} \cos \theta \, dc + dS = g(M') \, dS' \frac{d\omega \cos \theta'}{\pi}$$

où $d\omega$ est l'angle solide sous lequel on voit dS de M' et en supposant que l'élément dS' réémet les molécules suivant la loi du cosinus. En remplaçant $d\omega$ par sa valeur :

$$d\omega = \frac{dS \cos \theta}{M M'^2}$$

on voit que :

$$\bar{v} \, c + (M) = \int_{\Omega} g(M') \frac{d\omega'}{\pi} \quad (4-5)$$

formule dans laquelle l'intégration doit être effectuée dans toute la portion Ω de l'espace d'où des molécules peuvent arriver sur dS .

On remarque que cette formule s'identifie à la formule 4-2 lorsque $g(M')$ est constant. S'il n'en est pas ainsi, on peut remarquer que :

$$g + (M) = \int_{\Omega} g(M') \frac{d\omega' \cos \theta}{\pi} \quad (4-6)$$

et que la formule 4-2 est vraie à condition que la densité de chocs $g(M')$ obéisse à la relation :

$$\int_{\Omega} g(M') (1-2 \cos \theta) \, d\omega' = 0 \quad (4-7)$$

Dans l'hypothèse d'une réémission suivant la loi du cosinus, on voit que la relation 4-7 est la condition nécessaire et suffisante pour que la formule 4-2 et par conséquent la relation :

$$g = \frac{1}{4} c \bar{v}$$

soient valables à la paroi en régime de Knudsen.

Ce dernier résultat appelle plusieurs commentaires :

- lorsque $g(M')$ est constant, la condition 4-7 est vérifiée en tout point M de l'espace ;

- lorsque $g(M')$ n'est pas constant, la condition 4-7 pourra cependant se trouver vérifiée en certains points M particuliers occupant

une position géométriquement privilégiée ;

- supposons par exemple (fig. 4-3), que le réacteur considéré possède un plan de symétrie et que tout point M' de la paroi du réacteur ait un homologue M'' tel que $\theta(M') + \theta(M'') = 0$ et $g(M') + g(M'') = \text{cste}$; lorsque le point de vue M est situé dans le plan de symétrie (l'élément de paroi dS en M étant alors perpendiculaire à ce plan), la relation 4-7 et par conséquent la relation 4-4 sont alors localement vérifiées.

2ème partie:

LE REACTEUR HETEROGENE
CYLINDRIQUE EN REGIME DE KNUDSEN:
les solutions numériques approchées.

CHAPITRE 5

LE CAS DU TROU EN MINCE PAROI

RESUME

On rappelle dans ce chapitre les principales conséquences des relations obtenues aux chapitres 3 et 4 appliquées au cas de l'écoulement d'un gaz en régime de Knudsen à travers un trou en mince paroi.

Le calcul des densités de chocs et des concentrations en tout point montre que la perturbation apportée à l'écoulement du gaz en amont et en aval, par la présence du trou, devient négligeable à une distance du centre du trou égale à environ 10 fois la valeur de son rayon.

Nous supposerons que deux enceintes sont séparées par un trou circulaire en mince paroi dont le rayon, pris comme unité de longueur est faible par rapport aux dimensions des deux enceintes. A travers ce trou, un gaz s'écoule en régime de Knudsen. Dans l'enceinte amont, loin du trou, le gaz est homogène et isotrope : la concentration du gaz et la densité de chocs sont c_∞ et $g_\infty = \frac{1}{4} c_\infty v$. L'enceinte aval est pompée de façon telle que toute molécule qui y pénètre n'a qu'une chance négligeable de revenir dans l'enceinte amont. Nous raisonnerons en coordonnées cylindriques (x, ρ) , l'origine des coordonnées étant prise au centre du trou, l'axe des x étant l'axe du trou.

CALCUL DES DENSITES DE CHOCS

Nous nous intéresserons aux densités de choc sur un élément de surface dont la normale est parallèle à l'axe du trou : (fig. 5-1).

En tout point du plan du trou ($x = 0$) les densités de chocs^{*} sont :

$$\begin{aligned} g_+(x, \rho) &= 0 & x > 0 & \quad \rho \text{ grand} \\ g_+(x, \rho) &= g_\infty & x < 0 & \quad \rho \text{ quelconque} \\ g_-(x, \rho) &= g_\infty & x < 0 & \quad \rho \text{ grand} \\ g_-(x, \rho) &= 0 & x > 0 & \quad \rho \text{ quelconque} \end{aligned}$$

Enfin, les trajectoires des molécules dans l'espace aval sont, statistiquement, les symétriques des trajectoires que suivraient les mêmes molécules dans l'espace amont si le trou était remplacé par une surface plane réfléchissant suivant la loi du cosinus, c'est à dire que :

$$g_-(x, \rho) + g_+(-x, \rho) = g_\infty \quad (5-1)$$

En écrivant que :

$$dg_+ dS = g_\infty dS' \frac{d\omega \cos \theta}{\pi}$$

on voit que :

$$g_+(x, \rho) = g_\infty \int_A \frac{d\omega' \cos \theta}{\pi}$$

où A désigne la surface du trou ; tous calculs effectués :

$$\frac{g_+(x, \rho)}{g_\infty} = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{x^2 + \rho^2 - 1}{\sqrt{(x^2 + \rho^2 + 1)^2 - 4\rho^2}} \right] \quad (5-2) \quad x > 0, \rho \text{ quelconque}$$

* Nous affecterons de l'indice + les grandeurs locales relatives aux particules qui arrivent de l'amont sur l'élément de surface considéré (g_+, c_+) et de l'indice - celles relatives aux particules qui en partent vers l'aval (g_-, c_-).

Rappelons que dans cette formule x et ρ sont des grandeurs réduites puisque le rayon du trou a été pris comme unité.

Il résulte des relations 5-2 et 5-1 que :

$$\frac{g_-(x, \rho)}{g_\infty} = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{x^2 + \rho^2 - 1}{\sqrt{(x^2 + \rho^2 + 1)^2 - 4\rho^2}} \right] \quad (5-3)$$

$x < 0, \rho$ quelconque

On voit donc que la fonction :

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{x^2 + \rho^2 - 1}{\sqrt{(x^2 + \rho^2 + 1)^2 - 4\rho^2}} \right] = \frac{g_+}{g_\infty} \quad x > 0$$

$$= 1 - \frac{g_-}{g_\infty} \quad x < 0 \quad (5-4)$$

est, pour toutes les valeurs de x , une mesure de la perturbation apportée par la présence du trou à la densité de chocs sur une paroi perpendiculaire à l'axe des x au voisinage du point de coordonnées x, ρ .

On constate que les courbes $\varepsilon = \text{constante}$ sont des calottes sphériques centrées en un point de l'axe des x d'abscisse :

$$\lambda(\varepsilon) = \pm \frac{1-2\varepsilon}{2\sqrt{\varepsilon(1-\varepsilon)}}$$

et qui coupent le plan du trou suivant le cercle limitant ce trou. En particulier la perturbation est supérieure à 50 % à l'intérieur de la sphère de rayon unité ayant pour centre l'origine (fig. 5-2-a).

On trouvera sur la figure 5-3 la valeur de la perturbation sur l'axe en fonction de la distance au centre du trou : $\gamma(x, 0) = 1/(1+x^2)$.

Ce phénomène a été représenté sur la figure 5-2-b : on a imaginé qu'un petit cube est déplacé suivant l'axe du trou ; la densité de chocs sur la face qui regarde l'amont est donnée par la courbe 1 et celle sur la face qui regarde l'aval par la courbe 2 ; la densité de chocs sur les faces latérales, parallèles à l'axe, a une valeur intermédiaire entre les deux précédentes.

On remarque que la perturbation sur $g_-(x, \rho)$ devient inférieure à 10 % de sa valeur à l'origine dès que $|x|$ dépasse 3 et qu'elle devient inférieure à 1 % de sa valeur à l'origine lorsque $|x|$ atteint 10 ; cette remarque précise les dimensions que doivent avoir les enceintes amont et aval pour qu'elles puissent être considérées comme "grandes" par rapport au rayon du trou ainsi que nous l'avons supposé au début de ce chapitre.

CALCUL DES CONCENTRATIONS

Nous pouvons écrire pour les concentrations des relations

semblables à celles que nous avons écrites précédemment pour les densités de chocs :

$$c(x, \rho) = \begin{cases} c_{\infty} & x < 0 \\ 0 & x > 0 \end{cases} \quad \begin{matrix} \text{loin en amont,} \\ \text{loin en aval.} \end{matrix}$$

De plus, en tout point de l'espace amont, si l'on distingue les molécules qui vont vers l'aval et celles qui reviennent vers l'amont en supposant toutefois qu'elles ont la même vitesse moyenne $\bar{v}$:

$$g_+(x, \rho) = \frac{1}{2} c_+(x, \rho) \bar{v} = \frac{1}{4} c_{\infty} \bar{v}$$

d'après les hypothèses faites sur g_+ ; c'est à dire :

$$c_+(x, \rho) = \frac{1}{2} c_{\infty} \quad x < 0$$

et, de même :

$$c_-(x, \rho) = 0 \quad x > 0$$

Enfin :

$$c_-(x, \rho) + c_+(-x, \rho) = \frac{1}{2} c_{\infty} \quad (5-5)$$

c'est à dire :

$$c(x, \rho) = \begin{cases} c_{\infty} - c_+(-x, \rho) & x < 0 \\ c_+(x, \rho) & x > 0 \end{cases} \quad (5-6)$$

Enfin, l'application de la formule 4-5 montre que, pour $x > 0$,

$$\bar{v} c_+(x, \rho) = g_{\infty} \frac{\Omega(x, \rho)}{\pi}$$

où $\Omega(x, \rho)$ désigne l'angle solide sous lequel on voit le trou depuis le point de coordonnées x, ρ , c'est à dire, puisque $g_{\infty} = \frac{1}{4} c_{\infty} \bar{v}$

$$c_+(x, \rho) = c(x, \rho) = \frac{c_{\infty}}{4\pi} \Omega(x, \rho) \quad (x > 0) \quad (5-7)$$

et l'on peut calculer :

$$\Omega(x, \rho) = 2 \int_{\alpha=0}^{\alpha=\pi} \frac{1 - \rho \cos \alpha}{1 + \rho^2 - 2\rho \cos \alpha} \left[1 - \frac{x}{\sqrt{x^2 + \rho^2 + 1 - 2\rho \cos \alpha}} \right]$$

On voit que la fonction :

$$\varepsilon'(x, \rho) = \frac{c(x, \rho)}{c_{\infty}} = \frac{\Omega}{4\pi}$$

représente la perturbation apportée par l'existence du trou à la valeur de la concentration au point de coordonnées x, ρ .

Cette fonction a été calculée pour diverses valeurs de x et de ρ et les résultats sont donnés en annexe ; on a tracé sur la figure 5-4 les courbes $\varepsilon'(x, \rho) = \text{constante}$. On y remarque que, dans le plan du trou, la concentration est égale à 50 % de sa valeur loin en amont et que par conséquent, ainsi qu'il était prévisible, ε' varie entre 0,5 et 0

alors que ϵ variait entre 1 et 0 ; on remarque en outre que, même si on les rapporte à cette perturbation à l'origine, les courbes $\epsilon' = \text{constante}$ sont situées à l'intérieur des courbes $\epsilon = \text{constante}$, c'est à dire que la perturbation des concentrations diminue légèrement plus vite que la perturbation pour les densités de choc.

$$\text{Sur l'axe } \epsilon' (x,0) = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{x}{\sqrt{x^2+1}} \right)$$

Cette fonction a été portée sur la figure 5-3 au sujet de laquelle il est possible de faire les mêmes remarques que précédemment : on y voit en particulier que la perturbation $\epsilon' (x,0)$ sur les concentrations, est toujours voisine de $\epsilon (x,0)/2$, c'est à dire de la moitié de la perturbation sur les densités de choc ; ceci est normal puisque ϵ ne tient compte que des molécules se dirigeant dans une direction alors que ϵ' tient compte de toutes les molécules : dans l'espace amont, par exemple, seul $g_-(x,\rho)$ est perturbé. On voit enfin que ϵ' varie plus vite que ϵ et atteint $5 \cdot 10^{-3}$ c'est à dire 1 % de sa valeur à l'origine dès que $x = 7$ (au lieu de $x = 10$ dans le cas des densités de choc) ; on remarque enfin que, pour les très grandes valeurs de x , ϵ varie comme $1/x^2$ et ϵ' comme $1/4x^2$ c'est à dire que $\epsilon' = \frac{1}{4} \epsilon$ à l'infini.

CHAPITRE 6

LES GRANDEURS CARACTERISTIQUES DU REACTEUR CYLINDRIQUE HETEROGENE EN REGIME DE KNUDSEN

RESUME

On montre l'intérêt que présente la connaissance précise du fonctionnement d'un tel type de réacteur.

On montre que la détermination des trajectoires des molécules peut être traitée comme un problème à une seule dimension; on donne l'expression des probabilités qui déterminent le sort des molécules dans le réacteur et la forme nouvelle que prennent les relations fondamentales liant les principales grandeurs caractéristiques.

Le réacteur hétérogène, en régime de Knudsen, a été défini par P. LE GOFF (4) comme "une enceinte dans laquelle circule un gaz à une pression suffisamment basse pour que le nombre de chocs en phase gazeuse soit négligeable en comparaison des chocs sur les parois et dans laquelle se produit une réaction hétérogène". Un tel réacteur satisfait bien à l'hypothèse numéro 2 qui définit les réacteurs purement hétérogènes.

On sait d'autre part que :

- en régime de Knudsen, le trajet géométrique suivi par les molécules est parfaitement indépendant des autres molécules présentes au même instant dans le réacteur ;

- au cours de chaque choc à la paroi, une molécule "oublie" son histoire antérieure et, à la suite de chaque choc, elle a la probabilité $d\omega \cdot \cos\theta/\pi$ de rebondir dans une direction située à l'intérieur d'un élément d'angle solide $d\omega$ faisant en moyenne l'angle θ avec la normale à la paroi au point où a eu lieu le choc.

Cette dernière loi, connue sous le nom de "loi du cosinus" a été établie par M. KNUDSEN (5) et par W. GAEDE (6) ; on sait qu'il existe des cas (surfaces monocristallines par exemple) où elle n'est pas respectée (32) mais, pour les problèmes qui nous intéressent, cette loi est, en pratique, toujours respectée ne serait-ce que par suite de la rugosité des surfaces utilisées : remarquons que, lorsque cette loi est respectée, l'hypothèse 3 (trajectoires indépendantes de la nature chimique des particules) est du même coup vérifiée : nous remplacerons donc cette hypothèse 3 par :

Hypothèse 3 bis : à la suite des chocs qu'elles subissent sur les parois du réacteur, les particules rebondissent en obéissant à la "loi du cosinus".

C'est à cette loi que nous avons fait allusion au chapitre 4, en particulier à propos de la formule 4-3.

Dans la suite de notre travail, nous étudierons en détail le cas où le réacteur a la forme d'un tube cylindrique limité par deux sections droites (fig. 6-1), la surface C sera la surface du cylindre alors que les surfaces E et S d'entrée et de sortie, sont les sections droites qui limitent le réacteur.

Hypothèse 4 : nous supposerons qu'en amont du réacteur se trouve un récipient suffisamment vaste pour que les molécules qui franchissent la surface E aient leurs vecteurs vitesse également répartis dans toutes les directions de l'espace et pour que le flux de molécules entrant dans le cylindre à travers la surface E soit constant sur cette surface.

Nous avons vu au chapitre 5 que cette hypothèse, dans le cas d'un simple trou est vérifiée dès que l'enceinte amont a des dimensions supérieures à 10 fois le rayon du trou.

Nous caractériserons ce réacteur par le rapport $L = \ell/r$ de sa longueur à son rayon car il est facile de voir que, en régime de Knudsen, la géométrie des trajectoires ne dépend pas des dimensions absolues du réacteur mais uniquement de sa longueur réduite L ; de façon générale, dans la suite de cet exposé, la plupart des longueurs que nous utiliserons seront des grandeurs réduites, l'unité de longueur étant le rayon du cylindre.

L'intérêt particulier que nous portons à cette géométrie cylindrique est justifié par deux raisons majeures :

- l'importance que présente l'étude des réactions entre un gaz et un solide poreux, que ce solide soit un catalyseur ou l'un des produits qui participent à la stoechiométrie de la réaction ; on sait qu'un tel milieu peut être représenté par un assemblage de pores cylindriques plus ou moins connectés entre eux : la connaissance précise du fonctionnement du réacteur constitué par un pore cylindrique est donc une étape importante pour relier les lois régissant la cinétique des réactions dans les milieux poreux aux paramètres fondamentaux qui gouvernent le sort de chaque particule au cours de chaque choc ;

- ce type de réacteur se présente fréquemment au laboratoire dans les montages qui permettent précisément d'étudier le mécanisme fondamental des réactions hétérogènes : c'est ainsi que nos résultats ont été utilisés par A. CASSUTO (7) pour interpréter ses expériences sur les réactions des radicaux méthyl et éthyl et par J.E. COLLIN (8) pour l'étude de la pyrolyse du biphenyle ; il faut remarquer que le cylindre a enfin l'avantage d'être facile à décrire mathématiquement.

Il faut souligner en outre que la "modification" dont une molécule peut être l'objet au cours d'un choc n'est pas nécessairement de nature chimique et que la notion de rendement de choc peut s'appliquer également à une modification de l'état physique d'une particule et désigner alors un coefficient d'accommodation, une probabilité d'ionisation ou, tout simplement, un coefficient de condensation : les résultats qui vont être exposés dans la suite de ce travail peuvent donc, par exemple, être utilisés dans l'étude des pièges en technique du vide ; dans ce cas encore, la forme cylindrique est particulièrement intéressante.

Le problème de l'écoulement d'un gaz en régime de Knudsen dans une canalisation cylindrique a été traité en détail pour la première fois par M. KNUDSEN (5) mais c'est P. CLAUSING (2) qui en a donné une solution numérique précise : ayant établi l'équation 3-1, il l'a utilisée pour calculer la transparence du cylindre et pour étudier la répartition des directions des vecteurs vitesse des molécules à la sortie du cylindre (9). Une trentaine d'années plus tard, en 1956, W.C. DE

MARCUS (3) ayant repris le problème, en a donné une solution numérique plus précise et dans un domaine de valeurs de L plus large que celui étudié par CLAUSING. Enfin un certain nombre de travaux soviétiques ont abordé ce sujet et font l'objet d'une abondante compilation de Y.N. LYU-BITOV (23).

Ces études, ainsi que toutes celles qui ont abordé le problème de canalisation de formes plus compliquées (problème de la conductance des canalisations en technique du vide) se limitaient essentiellement à la détermination de la conductance c'est à dire de la transparence et n'abordaient que le cas des molécules inertes.

Le cas des particules chimiquement actives a été abordé par P. LE GOFF (10,11) à l'occasion de l'étude de l'influence de la texture des catalyseurs sur la vitesse des réactions.

Plus récemment, C.G. SMITH et G. LEVIN (12) ont étudié la conductance d'un tube cylindrique sur les parois duquel les molécules sont susceptibles de s'adsorber c'est à dire l'un des cas particuliers importants de l'écoulement "avec réaction".

Un travail analogue à celui de SMITH et LEVIN a été effectué par M.A. COHEN (41) dans le cas d'un tube qui se déplace au sein d'un gaz, la direction du vecteur vitesse n'étant pas parallèle à celle de l'axe du tube.

Enfin J.N. CHUBB (42) a étudié la conductance de canalisation de diverses formes et possédant des parois absorbantes.

Ces trois derniers travaux, bien qu'utilisant la méthode de Monte-Carlo, se limitent à l'étude de l'adsorption (cas des pompes et des pièges en technique du vide) ; leurs auteurs ont, par conséquent, négligé l'étude du sort des produits de la réaction.

VALEURS DES PROBABILITES FONDAMENTALES DANS LE CAS DU CYLINDRE

Etant données les propriétés de symétrie du cylindre, il est particulièrement intéressant de considérer les abscisses x des points d'impact des molécules comptées le long d'un axe parallèle à celui du cylindre : la trajectoire d'une molécule apparait alors comme une suite d'étapes qui la conduisent d'un point d'abscisse x_n à un point d'abscisse $x_{n+1} = x_n + \Delta x$: sans nous préoccuper de la position du point d'impact sur chacun des cercles ainsi définis, nous dirons que la molécule a franchi un "pas" Δx . Le problème du calcul d'une trajectoire se ramène ainsi à un problème à une seule dimension (fig. 6-2).

Un calcul de trigonométrie classique permet d'établir les relations suivantes à partir de la loi du cosinus et en coordonnées réduites, le rayon du cylindre étant pris comme unité de longueur.

1 - molécule issue d'un point de la paroi du cylindre (fig. 6-3-a): la probabilité de franchir un pas plus grand que x est :

$$f(x) = \frac{1}{2} \left[\sqrt{x^2 + 4} - x - \frac{2}{\sqrt{x^2 + 4}} \right] \quad \text{pour } x > 0$$

$$1 - f(-x) \quad \text{pour } x < 0 \quad (6-1)$$

2 - molécule issue d'un point de la paroi du cylindre (fig. 6-3-b): la probabilité de franchir un pas compris entre x et $x+dx$ est :

$$p(x) dx = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{|x|(x^2+6)}{(x^2+4)^{3/2}} \right] dx \quad (6-2)$$

3 - molécule issue d'un point quelconque de la surface d'entrée E (fig. 6-3-c): la probabilité moyenne de franchir un pas inférieur à x est :

$$\Phi(x) = \frac{1}{2} [x \sqrt{x^2 + 4} - x^2] \quad (6-3)$$

4 - molécule issue d'un point quelconque de la surface d'entrée (fig. 6-3-d): la probabilité moyenne de franchir un pas compris entre x et $x+dx$ est :

$$\bar{\omega}(x) dx = \left(\frac{x^2+2}{\sqrt{x^2+4}} - x \right) dx \quad (6-4)$$

RELATIONS ENTRE LES GRANDEURS CARACTERISTIQUES DU REACTEUR CYLINDRIQUE

L'équation intégrale 3-1 s'écrit alors :

$$G(x) = \frac{1}{2} \left(\frac{x^2+2}{\sqrt{x^2+4}} - x \right) + \frac{1}{2} \int_0^L G(y) \left\{ 1 - \frac{|y-x|[(y-x)^2+6]}{[(y-x)^2+4]^{3/2}} \right\} dy \quad (6-5)$$

où $G(x)$ désigne le rapport $g(x)/g_\infty$ entre le nombre de chocs $g(x)$ qui se produisent par unité de surface à la paroi au point d'abscisse x et la densité de chocs g_∞ loin de l'orifice d'entrée du cylindre dans l'espace amont (g_∞ représente également le nombre de molécules qui pénètrent dans le cylindre par unité de surface de E). C'est cette équation qui a été établie pour la première fois par P. CLAUSING et résolue numériquement par lui puis par DE MARCUS de façon approchée.

De façon analogue, l'équation 3-2 s'écrit :

$$\Gamma(x) = \frac{1}{2} \left(\frac{x^2+2}{\sqrt{x^2+4}} - x \right) + \frac{1-b}{2} \int_0^L \Gamma(y) \left\{ 1 - \frac{|y-x|[(y-x)^2+6]}{[(y-x)^2+4]^{3/2}} \right\} dy \quad (6-6)$$

où $\Gamma(x)$ désigne le rapport $\gamma(x)/g_\infty$ entre la densité de chocs actifs à la paroi par unité de surface et la densité d'entrée g_∞ .

Enfin, et puisque le cylindre remplit les conditions de symétrie exigées pour l'établissement de l'équation 2-7, celle-ci s'écrit :

$$L = \overrightarrow{v_i} + \overleftarrow{v_i} (1-\varphi) \quad (6-7)$$

Telle est la forme que prennent les relations les plus importantes entre les grandeurs caractéristiques du réacteur dans le cas où celui-ci est un réacteur cylindrique hétérogène fonctionnant en régime de Knudsen.

CHAPITRE 7

LE TRAITEMENT DIFFUSIONNEL CLASSIQUE

RESUME

On expose un traitement proposé par M. KNUDSEN, repris par A. WHEELER et devenu classique et qui conduit à traiter un réacteur cylindrique par l'équation de la diffusion.

On dégage les hypothèses sur lesquelles repose ce raisonnement et les contradictions auxquelles il conduit.

L'écoulement, en régime moléculaire, d'un gaz chimiquement inerte dans un tube cylindrique, a été étudié par M. KNUDSEN (13) ; son raisonnement, corrigé par M. von SMOLUCHOWSKI (30) est devenu classique ; il a été repris par W.G. POLLARD et R.D. PRESENT (31) qui ont, en outre, étudié les corrections qu'il y a lieu de faire à ce raisonnement lorsque les collisions des molécules du gaz entre elles ne sont plus tout à fait négligeables*.

LA NOTION DE COEFFICIENT DE DIFFUSION DE KNUDSEN ET SA CRITIQUE

Deux raisonnements simples conduisent à cette notion :

- Le premier raisonnement initial de M. KNUDSEN peut être résumé de la manière suivante :

- soit, dans un tube cylindrique de rayon r , un élément de paroi ayant la forme d'une couronne d'épaisseur dx ; soit $c(x)$ le nombre (concentration) de molécules qui se trouvent dans l'élément de volume unité à l'abscisse x ; soit $\bar{v}$ la vitesse moyenne de ces molécules ; soit enfin u la valeur moyenne de la composante suivant l'axe du vecteur vitesse des diverses molécules (c 'est à dire la vitesse moyenne "d'écoulement" du gaz dans le tube) ;

- le nombre de collisions subies par l'élément dx dans l'unité de temps est $\frac{1}{4} c(x) \bar{v} \cdot 2\pi r dx$ et la quantité de mouvement transférée par le gaz à cet élément dans l'unité de temps est donc $\frac{\pi}{2} c(x) r \bar{v} \mu dx$ si m est la masse de chaque molécule ; cette quantité de mouvement transférée est égale à la force $-\pi r^2 dp$ due à la différence des pressions dans le gaz au point x et au point $x+dx$;

- le débit gazeux au point x : $dc/dt = \pi r^2 c u$ est donc égal à :

$$\frac{dc}{dt} = - \frac{2\pi r^3}{m\bar{v}} \frac{dp}{dx}$$

Ce raisonnement suppose en particulier :

- que l'on puisse définir les grandeurs $c(x)$, $\bar{v}$ et u : il est toujours possible de définir des grandeurs locales $c(x)$ et $\bar{v}$ au voisinage de la paroi, mais les résultats du chapitre 5 sur l'écoulement à travers un trou en mince paroi montrent que c varie probablement dans une section droite à l'intérieur du cylindre ; or le raisonnement ci-dessus suppose implicitement que c ne varie pas dans une section droite et qu'il en est de même pour $\bar{v}$;

- que l'on puisse écrire ensuite que la densité de chocs par élément de surface à l'abscisse x est $\frac{1}{4} c \bar{v}$: nous avons vu que cette relation n'est pas vérifiée en général dans le cas de l'écoulement d'un

* Les notations adoptées dans ce chapitre diffèrent quelque peu de celles que nous employons depuis le chapitre 4, que nous reprendrons au chapitre 8 et qui consistent à prendre le rayon du trou ou du cylindre pour unité de longueur.

gaz en régime de Knudsen.

- Le second raisonnement, dû à M. KNUDSEN (13) et à M. von SMOLUCHOWSKI (30) conduit à un résultat analogue :

- si dS désigne un élément de surface d'une section droite du cylindre, le nombre de particules qui traversent cet élément en provenance d'un élément dS' situé à l'abscisse x' , est :

$$\frac{1}{4} \pi c(x') \bar{v} \cos \theta' d\omega dS'$$

en appelant θ' l'angle que fait la direction dS , dS' avec la normale à la paroi au voisinage de dS' ,

$d\omega$ l'angle solide sous lequel dS est vu depuis dS' .

La démonstration de cette formule suppose :

- que la réflexion des particules à la paroi obéisse à la loi du cosinus,

- que la formule $g = \frac{1}{4} c \cdot \bar{v}$ soit vraie au point x' .

Si l'on suppose alors que $c(x) = c(0) + x \cdot \frac{dc}{dx}$ c'est à dire que $c(x)$ varie linéairement avec x et que $\bar{v}$ soit constant le long du cylindre, il est facile de montrer par intégration de la quantité précédente que :

$$\frac{dc}{dt} = \frac{2}{3} \pi r^3 \bar{v} \frac{dc}{dx}$$

Cette équation peut s'écrire :

$$\frac{dc}{dt} = D_K \cdot S \cdot \frac{dc}{dx} \quad (7-1)$$

où S est la surface d'une section droite du cylindre.

Ces raisonnements conduisent donc à définir un coefficient "de diffusion" de Knudsen :

$$D_K = \frac{2}{3} r \cdot \bar{v}$$

(7-2)

Pour que la définition de ce coefficient ait un sens, il est donc nécessaire que soient vérifiées les diverses hypothèses que nous avons énumérées :

- il est toujours possible de définir les grandeurs locales $c(x)$ et $\bar{v}$ mais rien ne permet de supposer que ces grandeurs sont constantes dans une section droite ;

- les deux raisonnements supposent que la formule $g = \frac{1}{4} c \cdot \bar{v}$ soit vérifiée en tout point à la paroi du cylindre, ce qui n'a aucune raison d'être vrai ;

- nous verrons que, bien que cela ne soit pas évident a priori, l'hypothèse d'une variation linéaire de la densité de chocs à la paroi le long du cylindre, est pratiquement vérifiée en l'absence de réaction chimique ; nous verrons également que cette hypothèse n'est plus vérifiée dès que le cylindre est le siège d'une réaction chimique.

TRAITEMENT DE THIELE ET WHEELER

L'équation 7-1 étant supposée admise, il est alors possible de traiter l'écoulement d'un gaz en régime de Knudsen comme un écoulement diffusionnel : ce traitement mathématique a été réalisé par A. WHEELER (33) d'après un travail antérieur de E.W. THIELE (34).

Le travail de A. WHEELER a trait au cas d'un cylindre ouvert à ses deux extrémités sur la même enceinte, supposée de grandes dimensions par rapport au cylindre loin duquel la concentration en réactif est c_{∞} .

Le raisonnement de A. WHEELER peut être résumé de la façon suivante :

- soit $c(x)$ la concentration des réactifs dans la section droite d'abscisse x ; si k est la constante de vitesse de la réaction chimique considérée, le bilan de matière dans l'élément de volume constitué par une tranche du cylindre d'épaisseur dx permet d'écrire (puisque $k = (\bar{v}/4) b$) :

$$\frac{d^2 c}{dx^2} = \frac{2k}{rD_K} c = \frac{3b}{4r^2} c \quad (7-3)$$

équation qui permet de considérer l'écoulement du gaz comme un écoulement diffusionnel classique ;

- si l'on suppose que les deux extrémités du cylindre débouchent sur la même enceinte, la symétrie du système par rapport au plan d'abscisse $x = \frac{\ell}{2}$, où ℓ désigne la longueur du cylindre (et non pas le rapport de sa longueur à son rayon), entraîne que :

$$\frac{dc}{dx} = 0 \quad \text{pour } x = \frac{\ell}{2} \quad (7-4)$$

ce qui constitue la première condition aux limites utilisée par A. WHEELER pour la résolution de l'équation 7-3 ;

- la deuxième condition aux limites de WHEELER, s'écrit :

$$c(0) = c_{\infty} \quad (7-5)$$

c'est à dire que la concentration à l'orifice du pore est constante et égale à la concentration dans l'enceinte où débouche le cylindre, loin de celui-ci ;

- la résolution de 7-3 conduit alors à l'expression suivante pour la concentration $c(x)$:

$$\frac{c(x)}{c_{\infty}} = \frac{\text{ch} \left[h \left(1 - \frac{2x}{L} \right) \right]}{\text{ch } h} \quad (7-6)$$

avec

$$h = \frac{\ell}{4r} \sqrt{3b} \quad (7-7)$$

Il est alors possible de calculer le rendement d'un tel réacteur : ce rendement est le rapport B du nombre total

$$\int_0^L k c \, 2\pi r \, dx$$

de molécules qui réagissent dans le réacteur par unité de temps au nombre

$$2\pi r^2 \frac{v}{4} c$$

de molécules de réactif qui pénètrent dans ce réacteur pendant la même durée ; on remarque que ce rendement peut également être calculé grâce à la symétrie du système en ne considérant que les nombres de molécules qui réagissent et qui pénètrent dans le demi cylindre correspondant aux points dont l'abscisse est comprise entre 0 et L/2 : ce rendement est égal à :

$$B = \frac{4}{\sqrt{3}} \sqrt{b} \, \text{th } h \quad (7-8)$$

Remarquons que, avec les notations définies au chapitre 1, ce rendement est égal au rendement de consommation (p.9) :

$$B = \varphi \vec{B} + (1-\varphi) \overleftarrow{B}$$

Or, lorsque b est petit, $\vec{B}$ et $\overleftarrow{B}$ qui sont donnés par les relations 2-2 deviennent peu différents de $\overleftarrow{v}_i b$ et $\overrightarrow{v}_i b$: B devient alors égal à :

$$B = \left[\overrightarrow{v}_i \varphi + \overleftarrow{v}_i (1-\varphi) \right] b = \frac{\ell}{r} b$$

compte tenu de la formule 6-7 ; c'est bien vers cette forme limite que tend la relation 7-8 de A. WHEELER lorsque b tend vers zéro.

Par contre, lorsque b est suffisamment grand, on remarque que B donné par la formule 7-8 peut dépasser 1, ce qui est évidemment physiquement impossible : cette remarque due à P. LE GOFF (11) a amené cet auteur à reprendre le raisonnement de WHEELER en remplaçant la seconde condition aux limites 7-5 par la condition :

$$B = 1 \quad \text{pour } b = 1 \quad (7-9)$$

la condition 7-4, qui est indiscutable, étant conservée. Toutefois, dans le calcul de B, P. LE GOFF conserve pour le nombre de molécules qui pénètrent dans le réacteur par unité de temps, l'expression :

$$2\pi r^2 \frac{v}{4} c_{\infty}$$

La solution de l'équation 7-3 s'écrit alors :

$$\frac{c(x)}{c_{\infty}} = \frac{\sqrt{3}}{4} \frac{\text{ch} \left(h \left(1 - \frac{2x}{L} \right) \right)}{\text{sh } h} \quad (7-10)$$

et le rendement du réacteur prend la forme remarquablement simple :

$$B = \sqrt{b} \quad (7-11)$$

Ce résultat appelle deux remarques :

- la première, due à P. LE GOFF, porte sur la concentration à l'entrée du réacteur :

$$\frac{c(0)}{c_{\infty}} = \frac{\sqrt{3}}{4} \coth h$$

peut dépasser l'unité, ce qui est physiquement impossible ;

- la seconde remarque porte sur le rendement $B = \sqrt{b}$: lorsque b tend vers zéro B ne tend pas vers $\frac{L}{r} b$ comme l'imposent les relations générales 2-2 et 6-7.

Il est possible de reprendre le raisonnement de P. LE GOFF de la façon suivante :

- les deux conditions aux limites de P. LE GOFF sont conservées ;

- appelons c^* une concentration telle que le nombre de réactifs qui pénètrent dans le réacteur par unité de temps est :

$$2 \cdot \pi r^2 \frac{v}{4} c^*$$

On obtient alors pour la concentration $c(x)$, l'expression :

$$\frac{c(x)}{c^*} = \frac{\sqrt{3}}{4} \frac{\operatorname{ch} h(1 - \frac{2x}{L})}{\operatorname{sh} h}$$

très voisine de celle de P. LE GOFF et on retrouve l'expression 7-11 pour le rendement B ; c^* pouvant avoir une valeur quelconque, différente de c_{∞} , la première remarque devient sans objet, mais la seconde reste valable : nous y reviendrons au chapitre 8 (p. 56 et 57).

Les contradictions auxquelles ce type de raisonnement conduit ont deux causes essentielles :

- on a vu, au début du présent chapitre, que la notion de coefficient de diffusion de KNUDSEN ne pouvait être introduite que moyennant certaines hypothèses dont celle d'une relation linéaire entre la densité de choc à la paroi du réacteur et l'abscisse : nous verrons (et des formules telles que les formules 7-6 et 7-10 permettent dès maintenant de le supposer) que cette relation n'est plus vérifiée lorsque le réacteur est le siège d'une réaction chimique ;

- ces raisonnements supposent que l'on puisse définir une concentration $c(x)$, ce qui a pour conséquence implicite que l'on suppose que la concentration est constante dans une section droite ; on a vu que, dans le cas simple d'un trou en mince paroi, cette hypothèse n'est nullement vérifiée ; ceci est particulièrement mis en évidence par les diffi-

cultés que l'on a éprouvées à écrire le nombre de molécules de réactif qui pénètrent dans le réacteur par unité de temps.

Il est important de remarquer que les résultats de A. WHEELER comme ceux de P. LE GOFF rendaient compte d'un fait expérimental bien établi, relatif à un catalyseur constitué de pores tous semblables et fonctionnant tous en régime de KNUDSEN : si l'on admet que l'expression du rendement de choc b en fonction de la température est de la forme :

$$b = b^* \exp \left(-\frac{E}{RT} \right)$$

l'équation $B = \sqrt{b}$ s'écrit :

$$B = \sqrt{b^*} \exp \left(-\frac{E}{2RT} \right)$$

c'est à dire que, lorsque b et donc B sont suffisamment grands, il existe pour le rendement B une énergie d'activation apparente égale à la moitié de l'énergie d'activation E relative au rendement de choc b ; l'étude de la variation de B avec la température conduit alors à une énergie d'activation expérimentale qui passe de la valeur E à la valeur $E/2$ lorsque l'on passe d'une température pour laquelle b est faible à une température pour laquelle b est grand.

CHAPITRE 8

RESOLUTION APPROCHEE DE L'EQUATION DE CLAUSING GENERALISEE

RESUME

On montre que les fonctions de probabilité qui figurent dans l'équation de CLAUSING généralisée 6-6 peuvent être approchées par des exponentielles, ce qui permet de ramener l'équation intégrale 6-6 à une équation différentielle du second ordre.

On énonce les principaux résultats auxquels cette approximation conduit.

On montre enfin comment cette approximation permet d'améliorer les résultats obtenus par WHEELER dans le cas du pore cylindrique ouvert à ses deux extrémités.

On a vu, au chapitre 6, que le rapport $\Gamma(x)$ entre la densité de chocs actifs à la paroi $\gamma(x)$ et la densité d'entrée g_{∞} satisfait à l'équation intégrale :

$$\Gamma(x) = \bar{\omega}(x) + (1-b) \int_0^L \Gamma(y) p(|y-x|) dy \quad (8-1)$$

avec :

$$\bar{\omega}(x) = \frac{1}{2} \left(\frac{x^2+2}{\sqrt{x^2+4}} - x \right) \quad (8-2)$$

et

$$p(x) = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{x(x^2+6)}{(x^2+4)^{3/2}} \right\} \quad (8-3)$$

La résolution numérique directe de cette équation intégrale présente de très grosses difficultés.

Une méthode de résolution approchée a été proposée en 1927 par H. BUCKLEY (35), reprise par plusieurs auteurs et en particulier en 1954 par M.G. ROSSMAN et J. YARWOOD (36) puis en 1956 par W.C. DE MARCUS (3) ; on peut en effet remarquer que le noyau $p(x)$ de l'équation 8-1 peut être approché par une exponentielle ou par une somme d'exponentielles ; on trouvera dans l'ouvrage de Y.N. LYUBITOV (23) en particulier p. 39 et suiv.) l'exposé des principaux résultats de cette méthode de résolution appliquée à la théorie de la mesure des tensions de vapeur par la méthode de KNUDSEN.

Tous les auteurs qui emploient cette méthode approchent $2p(x)$ par e^{-x} à l'exception de H. BUCKLEY qui propose également la fonction approchante $1,21 e^{-1,14 x} - 0,21 e^{-3,40 x}$. Il nous a paru intéressant de chercher à approcher $2p(x)$ par $e^{-(1+\alpha)x}$, ce qui permettait d'espérer une meilleure qualité d'approximation sans compliquer outre mesure la résolution de l'équation 8-1.

À cette fin nous avons calculé la fonction $2p(x)$ dont on trouvera les valeurs en annexe pour $0 < x < 20$; la figure 8-1 représente $\text{Log}(2p(x))$ en fonction de x : on y voit ^{qu'en} lorsque x est inférieur à 5, cette courbe est très voisine d'une droite passant par l'origine, ce que montrent également les valeurs de $-\text{Log}(2p(x))/x$; si l'on calcule la meilleure valeur à donner à α au sens des moindres carrés, on trouve :

$$\begin{aligned} \alpha &= 5,8 \cdot 10^{-2} && \text{dans l'intervalle } 0 < x < 1 \\ \alpha &= 5,33 \cdot 10^{-2} && 0 < x < 5 \\ \alpha &= 5,25 \cdot 10^{-2} && 0 < x < +\infty \end{aligned}$$

On pourrait donc penser que cette fonction exponentielle est une approximation correcte pour des réacteurs dont la longueur ne dépasse par 5 ; par contre, pour les grandes valeurs de x , $p(x)$ varie comme $3/x^4$ et ne peut plus être représenté par une exponentielle de sorte que l'on pourrait croire que cette approximation par une exponentielle devient

trop grossière pour être appliquée à des réacteurs dont la longueur dépasse notablement la valeur 5. Nous verrons plus loin lors de la comparaison avec les résultats obtenus lors des expériences numériques qui font l'objet des chapitres 9 et suivants du présent travail, que cette approximation est au moins aussi bonne pour les réacteurs longs que pour les réacteurs courts. Ceci peut se comprendre si l'on remarque que la fonction $p(x)$ décroît très rapidement lorsque x croît de sorte que sa contribution à l'intégrale 8-1 devient faible au moment même où l'approximation faite devient mauvaise.

Il est important de remarquer que la fonction $p(x)$ est, au signe près, la dérivée de la fonction $\omega(x)$ et que la logique des approximations faites amène donc à approcher également $\omega(x)$ par une exponentielle : la figure 8-2 représente donc $\log 2\omega(x)$ en fonction de x ; on trouvera les valeurs correspondant en annexe ; on voit que, dans ce cas, l'approximation exponentielle, tout en restant acceptable, est moins bonne que dans le cas de la fonction $p(x)$ et qu'elle devient franchement mauvaise plus rapidement que dans le cas de la fonction p .

Ces approximations admises, l'équation 8-1 s'écrit alors :

$$\Gamma(x) = \bar{\omega}(x) + \frac{1-b}{2} \int_0^x e^{-(1+\alpha)(x-y)} \Gamma(y) dy + \frac{1-b}{2} \int_x^L e^{-(1+\alpha)(y-x)} \Gamma(y) dy$$

et si l'on dérive deux fois cette expression par rapport à x , on obtient :

$$\frac{d^2 \Gamma}{dx^2}(x) = \frac{d^2 \bar{\omega}}{dx^2}(x) + \frac{1-b}{2} e^{-(1+\alpha)x} \left\{ \int_0^x e^{(1+\alpha)y} \Gamma(y) dy + \int_x^L e^{-(1+\alpha)y} \Gamma(y) dy \right\} \quad (8-4)$$

c'est à dire :

$$\frac{d^2 \Gamma}{dx^2} = \left[\frac{d^2 \bar{\omega}}{dx^2} - (1+\alpha)^2 \bar{\omega}(x) \right] + (1+\alpha)(\alpha+b) \Gamma(x)$$

Si l'on approche $\bar{\omega}(x)$ par $e^{-(1+\alpha)x}$, alors :

$$\frac{d^2 \Gamma}{dx^2} = (1+\alpha)(\alpha+b) \Gamma(x)$$

(8-5)

La solution générale de cette équation dépend de deux constantes : on les déterminera en donnant à x les valeurs particulières $x = 0$ et $x = L$ dans l'équation 8-4 et dans l'équation obtenue en dérivant une fois par rapport à x , les deux membres de l'équation 8-4, ce qui conduit aux deux relations :

$$\left. \begin{aligned} (1+\alpha) \Gamma(0) - \left(\frac{d\Gamma}{dx} \right)_{x=0} &= (1+\alpha) \bar{\omega}(0) - \left(\frac{d\bar{\omega}}{dx} \right)_{x=0} \\ (1+\alpha) \Gamma(L) - \left(\frac{d\Gamma}{dx} \right)_{x=L} &= (1+\alpha) \bar{\omega}(L) - \left(\frac{d\bar{\omega}}{dx} \right)_{x=L} \end{aligned} \right\} \quad (8-6)$$

CAS PARTICULIER $\alpha=0$, $b=0$

Il s'agit du cas particulier le plus simple : celui où il n'y a pas de réaction chimique ($b=0$) et où la fonction de probabilité $p(x)$ est représentée par l'exponentielle la plus simple (e^{-x}) ; c'est à ce cas que se sont limités tous les auteurs cités au début de ce chapitre : leurs résultats sont résumés ici.

- $\Gamma(x)$, qui représente le rapport de la densité de choc $g(x)$ subie par la paroi du cylindre à la densité d'entrée g_{∞} varie linéairement avec x :

$$\begin{aligned} \frac{g(x)}{g(0)} &= 1 - \frac{L}{L+1} \frac{x}{L} \\ \frac{g(0)}{g_{\infty}} &= \frac{L+1}{L+2} \end{aligned} \quad (8-7)$$

la transparence Φ du cylindre s'obtient en écrivant que le nombre $\vec{n}$ de molécules directe par molécule entrante est :

$$\vec{n} = \int_0^L g(x) f(L-x) dx + 1 - \Phi(L)$$

avec la fonction $f(x)$ définie par les formules 6-1 ; pour les mêmes raisons qui nous ont amenés à représenter $\bar{w}(x)$ par une exponentielle, nous sommes conduits à écrire :

$$f(x) \sim e^{-x}$$

et

$$1 - \Phi(x) \sim e^{-x}$$

ce qui conduit à :

$$\Phi = \frac{1}{1+0,5L} \quad (8-8)$$

Nous verrons au chapitre 10 la comparaison de ces diverses formules avec les résultats expérimentaux de la littérature ainsi qu'avec ceux des expériences numériques réalisées par la méthode de Monte-Carlo.

ETUDE DU CAS GENERAL

Les résultats que l'on obtient dans le cas général correspondent d'une part à l'étude de l'écoulement d'un fluide sujet à une transformation chimique et d'autre part à une approximation que l'on peut supposer meilleure que la précédente. Les seuls résultats de la littérature qui pourraient se comparer à ceux que nous présentons dans ce paragraphe,

sont ceux exposés par Y.N. LYUBITOV (23) mais ils ont trait à un cas légèrement différent puisqu'il s'agit de l'effusion d'une vapeur à partir d'un cylindre fermé à une de ses extrémités (cellule de KNUDSEN).

Compte tenu du fait que les constantes α et b sont essentiellement positives, nous définirons les constantes suivantes :

$$\left. \begin{aligned} \lambda &= \sqrt{(1+\alpha)(\alpha+b)} \\ \omega &= e^{-\lambda L} \end{aligned} \right\} \quad (8-9)$$

$$\left. \begin{aligned} A &= \frac{1+\alpha+\lambda}{(1+\alpha+\lambda)^2 - \omega^2(1+\alpha-\lambda)^2} \\ C &= -\omega^2 \frac{1+\alpha-\lambda}{(1+\alpha+\lambda)^2 - \omega^2(1+\alpha-\lambda)^2} \end{aligned} \right\} \quad (8-10)$$

La résolution de l'équation 8-5 avec les conditions aux limites 8-6 conduit alors aux résultats suivants :

- densité de chocs $\gamma(x)$ subis par la paroi du cylindre de la part des réactifs non transformés :

$$\frac{\gamma(x)}{g_{\infty}} = A e^{-\lambda x} + C e^{+\lambda x} \quad (8-11)$$

- nombre de réactifs directs non transformés :

$$\vec{n} = \varphi(1-\vec{B}) = \frac{A(1-b)}{1+\alpha-\lambda} [\omega e^{-(1+\alpha)L}] + \frac{C(1-b)}{1+\alpha+\lambda} \left[\frac{1}{\omega} - e^{-(1+\alpha)L} \right] + e^{-L} \quad (8-12)$$

- nombre de réactifs inverses non transformés :

$$\overleftarrow{n} = (1-\varphi)(1-\overleftarrow{B}) = \frac{(1-b)(1-\omega^2)}{(1+\alpha+\lambda)^2 - \omega^2(1+\alpha-\lambda)^2} \quad (8-13)$$

- ces deux formules 8-12 et 8-13 permettent de calculer φ ainsi que les rendements $\vec{B}$ et $\overleftarrow{B}$;

- il est enfin possible de développer les nombres $\vec{n}$ et $\overleftarrow{n}$ par rapport aux infiniments petits α et b ce qui conduit aux résultats suivants :

$$\vec{n} = \frac{L}{L+2} \left[1 - \frac{2(L^2+3L+3)}{3(L+2)} b - \frac{2L^2+9L+6}{3(L+2)} \alpha + \varepsilon \alpha + \varepsilon' b \right] \quad (8-14)$$

$$\begin{aligned} \overleftarrow{n} &= \frac{2}{L+2} - \left[\frac{L(L^2+6L+6)}{3(L+2)^2} - \frac{L^2+L+1}{L+2} e^{-L} \right] b \\ &\quad - \left[\frac{L^3+6L^2+18L+12}{3(L+2)^2} - \frac{2L^2+4L+3}{L+2} e^{-L} \right] \alpha + \varepsilon \alpha + \varepsilon' b \end{aligned} \quad (8-15)$$

- on remarque que ces formules redonnent bien les expressions 8-8 et 8-9 de φ et de $1-\varphi$ lorsque $\alpha = b = 0$;

On remarque en outre qu'elles permettent de calculer un développement limité par rapport à b des rendements $\bar{B}$ et $\bar{B}'$: le premier terme de ce développement est un terme en b et non pas un terme en $\sqrt{b}$ car les termes en $\sqrt{b}$ introduits par la variable λ s'éliminent ; le coefficient de ce terme en b fournit une expression du nombre de chocs $\bar{v}_i$ ainsi que le montre la formule générale des réacteurs hétérogènes 2-4 : tous calculs faits, on obtient :

$$\bar{v}_i = \frac{2(L^2 + 3L + 3)}{3(L + 2)} \quad (8-16)$$

$$\bar{v}_i = \frac{L(L^2 + 6L + 6)}{6(L + 2)} - \frac{L^2 + L + 1}{2} e^{-L} \quad (8-17)$$

On remarque que ainsi que l'exige la formule 6-7 :

$$\bar{v}_i (1 - \varphi) + \bar{v}_i \varphi = L - \frac{L^2 + L + 1}{2} e^{-L} \simeq L$$

dès que L est suffisamment grand pour que l'on puisse négliger e^{-L} ; cette remarque présente un aspect paradoxal : nous avons en effet vu, au début de ce chapitre, que les approximations faites ne sont satisfaisantes que pour des valeurs relativement faibles de la variable x de sorte que l'on pourrait s'attendre à des résultats d'autant meilleurs que L est faible et non à l'inverse ; il faut toutefois remarquer que les termes en e^{-L} que nous sommes amenés à négliger sont introduits par les résultats relatifs aux particules directes ; or l'approximation faite, qui consiste à remplacer $p(x)$ par une valeur plus faible, revient à défavoriser et même à supprimer pratiquement la possibilité pour les molécules de franchir des pas de grande longueur ; on peut penser que cela a une plus grande influence sur les résultats relatifs aux particules directes que sur les résultats relatifs aux particules inverses, ce qui rejoint la remarque précédente ; on peut également remarquer que, si l'on fait $L = 0$, on obtient $\bar{v}_i = 1$ ainsi qu'il est normal, mais $\bar{v}_i = -1/2$

ce qui est bien sûr absurde ; nous verrons dans la suite de ce travail que les formules approchées qui ont été établies dans le présent chapitre sont en général satisfaisantes pour les particules inverses, alors que ce n'est pas toujours le cas pour les particules directes.

APPLICATION AU CAS D'UN CYLINDRE OUVERT A SES DEUX EXTREMITES SUR LA MEME

ENCEINTE

Si l'on applique la présente méthode de calcul au cas qui a fait l'objet de la fin du chapitre 7, on trouve pour la densité de chocs $\gamma(x)$ une formule très proche de celle à laquelle aboutissait A. WHEELER pour la "concentration" :

$$\frac{\gamma(x)}{\gamma(0)} = \frac{\text{ch } h(1 - \frac{2x}{L})}{\text{ch } h} \quad (8-18)$$

avec

$$h = \frac{\lambda L}{2}$$

et

$$\lambda = \sqrt{(1+\alpha)(\alpha+b)} \approx \sqrt{b}$$

On obtient alors pour le rendement de ce réacteur l'expression suivante :

$$B = \frac{2\lambda (1-e^{-\lambda L})}{1+\lambda+(1-\lambda)e^{-\lambda L}} \quad (8-19)$$

Lorsque b est négligeable devant l'unité, ce rendement devient :

$$B = L b$$

Lorsque au contraire b est voisin de l'unité et si L est suffisamment grand pour que les termes en e^{-L} et, par conséquent, les termes en $e^{-\lambda L}$ soient négligeables, ce rendement est sensiblement égale à :

$$B = \frac{2 \sqrt{b}}{1 + \sqrt{b}} \quad (8-20)$$

et le calcul montre que, lorsque b tend vers 1, ce rendement tend vers 1 comme $b^{1/4}$ c'est à dire que l'énergie d'activation apparente de ce rendement est $E/4$ si E désigne l'énergie d'activation du rendement b . Ce résultat n'est pas en contradiction avec les résultats expérimentaux obtenus avec de nombreux catalyseurs poreux, et qui montrent que l'énergie d'activation apparente observée dans ces conditions est $E/2$: en effet lorsque ces catalyseurs sont tels que l'écoulement dans les pores s'y fasse en régime de KNUDSEN, L est très grand (>500) et, pour la plupart des catalyseurs couramment employés, b est assez faible pour être négligeable devant l'unité et pour que les termes en $e^{-\lambda L}$ puissent être également négligés de sorte que l'on se trouve alors dans les conditions où la formule 8-20 est applicable et se réduit à $B = 2 \sqrt{b}$; on voit que, dans ces conditions, on observera effectivement une énergie d'activation apparente voisine de $E/2$.

Ajoutons que l'existence d'une énergie d'activation apparente inférieure à $E/2$ a été observée et attribuée à un empoisonnement superficiel du catalyseur (réf. 33). Signalons enfin que l'existence d'un régime diffusionnel "ultra rapide", caractérisée par une énergie d'activation apparente égale au quart de l'énergie d'activation "vraie", avait été prouvée par LE GOFF(11). Il apparait donc que ce traitement approché du réacteur en régime de KNUDSEN permet d'énoncer et de rectifier les résultats de A. WHEELER en éliminant les contradictions auxquelles ceux-ci conduisaient dans certains cas et en rendant compte comme eux des résultats expérimentaux.

3ème partie:

LE REACTEUR HETEROGENE
CYLINDRIQUE EN REGIME DE KNUDSEN:
étude expérimentale numérique par la méthode
de Monte-Carlo

CHAPITRE 9

DESCRIPTION DU PRINCIPE DES EXPERIENCES NUMERIQUES

(Méthode de Monte-Carlo)

RE SUME

La méthode de Monte-Carlo permet de simuler sur ordinateur les trajectoires des molécules qui séjournent dans un réacteur cylindrique en régime de Knudsen : on décrit le principe de cette simulation et on donne l'organigramme général des programmes qui permettent de réaliser ainsi des "expériences numériques".

Plutôt que de chercher à raffiner les méthodes de résolution numériques de l'équation 8-1, il nous a paru préférable d'aborder l'étude de l'écoulement d'un gaz réactif en régime de Knudsen par une toute autre méthode ; il s'agit là d'une démarche devenue maintenant classique : un problème de calcul numérique doit en effet être posé d'une façon tout à fait différente suivant qu'il sera résolu par voie numérique classique ou sur ordinateur. En outre, nous avons vu que la méthode numérique classique ne nous donnerait guère d'autres renseignements que les densités de chocs et les fonctions $\tilde{B}(L,b)$ et $\tilde{B}(L,b)$; nous allons voir qu'il est possible d'obtenir de nombreux résultats supplémentaires.

Le principe de la méthode de MONTE-CARLO, que nous avons adoptée, consiste à engendrer dans un ordinateur un processus numérique aléatoire obéissant aux équations mathématiques que l'on veut résoudre ; dans le cas présent, le processus aléatoire simulera le trajet d'une molécule réelle à l'intérieur du réacteur. Il s'agit donc d'une expérimentation numérique dans laquelle le réacteur est remplacé par un modèle numérique.

Nous avons vu que le trajet d'une molécule est constitué par une suite de pas d'amplitude Δx qui la conduisent d'un point du cylindre au suivant et que la probabilité de franchir un pas plus grand qu'une certaine valeur x est donnée par la fonction $f(x)$ définie par l'équation 6-1. Cette fonction est représentée par la courbe de la figure 9-1 : divisons l'axe des ordonnées, par exemple, en 100 parties égales que nous numérotions de 0 à 99 : ce procédé nous permet de faire correspondre à tout nombre de 2 chiffres un certain pas x ; si nous savons émettre au hasard des nombres de 2 chiffres également répartis de 0 à 99, nous saurons alors, grâce à la correspondance que nous venons d'établir, émettre des pas x répartis suivant la loi de probabilité 6-1.

Il faut remarquer que, dans la pratique l'ordinateur "connait" la courbe 9-1 soit en résolvant chaque fois qu'il est nécessaire l'équation $f(x) = N$, soit en consultant une table qui a été préalablement confectionnée en résolvant l'équation $f(x) = N$ pour toutes les valeurs possibles de N . Dans le deuxième cas, qui a l'avantage d'être le moins onéreux en temps d'ordinateur, la taille de la table est nécessairement limitée par la capacité de mémoire de l'ordinateur : il en résulte une limitation de la longueur du cylindre susceptible d'être étudié : lorsqu'on utilise, ainsi qu'il nous est arrivé de le faire, une table de 1000 valeurs, les pas les plus longs émis sont indiqués par le tableau 9-1 : on voit sur ce tableau que, pour les pas les plus longs, la discrétisation de la courbe de la figure 9-1 devient trop grossière et que, par conséquent, une telle table ne peut être utilisée pour un réacteur de longueur 20 car elle rend impossible l'éventualité (certes peu probable) qu'une molécule franchisse un tel cylindre sans y subir un seul choc. Pour pallier cet inconvénient, on peut envisager l'emploi d'une table de 10 000 ou de 100 000 valeurs ; on remarquera que sur les 9 000 ou 90 000 valeurs ainsi ajoutées, 100 ou 1000 seulement sont réellement utiles : il s'agit de celles qui correspondent aux pas les plus longs ; de plus, les capaci-

TABLEAU 9-1

Taille de la table et pas limite correspondant

Pas limite	7,45	8,14	9,14	10,89	15,80
Probabilité qu'il soit dépassé	$5 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}
Taille de la table	200	250	330	500	1000

tés de mémoire des ordinateurs courants ne se prêtent pas à l'utilisation de tables aussi amples (nous avons saturé la mémoire d'un ordinateur 7094 en employant une table de 10 000 valeurs). On est amené alors à utiliser une autre solution qui consiste à lire une table dans 99 % des cas, et lorsque le pas émis se trouve à la limite de la table (ce qui correspond à 1 % des cas) on recalcule le pas en procédant à une discrétisation plus fine ; le défaut de cette solution est naturellement d'allonger de façon importante le temps de calcul ; ce temps de calcul reste cependant très inférieur à ce qu'il serait s'il fallait calculer le pas dans 100 % des cas.

Le problème de l'émission des pas se ramène donc à celui de l'émission de nombres au hasard équiparties ; il s'agit d'un problème qui est maintenant résolu à tel point que l'on trouve dans la bibliothèque de tous les grands ordinateurs au moins une procédure d'émission de nombres au hasard (réf. 37 à 39).

La simulation d'une étape du trajet moléculaire se décompose donc de la manière suivante :

- 1 - émission d'un nombre au hasard,
- 2 - lecture dans une table du "pas" correspondant,
- 3 - formation de $x_n = x_{n-1} + \text{pas}$,
- 4 - comparaison de x_n avec 0 et L qui définissent les limites du cylindre : si x_n est hors de l'intervalle (0,L) on dira que la molécule est sortie par E ou par S suivant le cas ; si, au contraire, x_n se trouve à l'intérieur de l'intervalle (0,L) on dira qu'il y a eu choc à la paroi.

Dans ce dernier cas, il reste à simuler la réaction chimique : à chaque choc la molécule a en effet la probabilité b de réagir, soit, par exemple $b = 5 \cdot 10^{-3}$, cette probabilité est exactement celle que l'on a de trouver un nombre inférieur à 5 lorsque l'on choisit au hasard un nombre de trois chiffres. La simulation de la réaction chimique éventuelle se ramène donc à émettre un nombre au hasard et à comparer ce nombre à celui qui représente b : s'il est inférieur on dira qu'il y a eu réaction, sinon on dira qu'il n'y a pas eu réaction.

Le calcul complet comporte donc plusieurs phases qui sont résumées sur l'organigramme de la figure 9-2.

1 - "Introduction" d'une molécule (phases C et D) : cela revient à émettre un pas suivant une loi qui n'est pas la même qu'à la suite d'un choc, c'est à dire que la table lue n'est pas la même que celle qui est employée pour engendrer les pas courants à l'intérieur du cylindre ;

2 - Le choc et la simulation de la réaction chimique (phases E et F) : tant qu'il n'y a pas eu réaction, on se trouve dans la partie droite de l'organigramme alors qu'à partir du test F, la partie gauche de l'organigramme correspond au sort des produits de la réaction ;

3 - La simulation d'une étape (phases H, I, J pour les produits, P, Q, R pour les réactifs) : si le nouveau point d'impact se trouve dans le cylindre, il se produit un nouveau choc et le calcul recommence en E s'il s'agit d'un réactif ou en H s'il s'agit d'un produit ; on remarque que, à chaque passage, c'est à dire à chaque choc un compteur augmente d'une unité : il donnera en fin de calcul les nombres de chocs n_a , puis n_p et, éventuellement, n_s ; le calcul va ainsi tourner, bouclé sur lui-même jusqu'à ce que la molécule se trouve hors du cylindre : l'ordinateur pourrait alors nous fournir tous les renseignements qui se sont ainsi accumulés au cours du calcul et décrivent l'histoire de la molécule ; en fait, il exploite ces renseignements dans des phases telles que K et M ; ces phases préparent l'interprétation statistique finale qui interviendra lorsqu'auront été traitées suffisamment de molécules.

En effet, l'étude d'un trajet unique n'aurait guère de signification : le calcul recommence donc en B pour une nouvelle molécule et ceci K fois, K étant un nombre aussi grand que possible compte tenu du temps mis par l'ordinateur pour calculer le sort d'une molécule : on voit que ce nombre jouera dans une expérience de calcul numérique un rôle comparable à celui que joue le nombre d'Avogadro dans une expérience effectuée avec un réacteur réel.

Lorsque l'échantillon complet de molécules a été traité, l'ordinateur se livre à un certain nombre d'interprétations statistiques (calculs de moyennes et de moments non centrés, par exemple) avant d'éditer l'ensemble des résultats.

Ceux-ci comportent en général :

- les rendements, les nombres moyens de chocs de toutes espèces et leurs moments non centrés jusqu'à l'ordre 6 ;
- les densités de chocs $g(x)$ ainsi que la répartition de $g(x)$ entre les molécules directes et les molécules inverses ;
- les densités de chocs $\gamma(x)$ ainsi que la répartition entre molécules directes et inverses ;
- la concentration des produits de la réaction le long du cylindre ;

- la densité de réaction $\rho(x)$ et sa répartition entre molécules directes et inverses ;
- des renseignements sur la trajectoire de sortie des molécules et ceci suivant qu'il s'agit d'un réactif non transformé ou d'un produit ;
- les histogrammes de répartition des divers nombres de chocs autour de leur valeur moyenne.

L'ensemble de ce programme et la méthode ont été mis au point sur l'ordinateur IBM 650 du Centre Universitaire de Calcul Automatique. Une première exploitation partielle a été faite sur cet ordinateur, les échantillons choisis portant en général sur 2000 molécules, ce qui représentait un temps de calcul de l'ordre de 1 heure sur cet ordinateur (programme SIRC 4 à 7) (réf. 26 et 43).

Ce même programme a été transcrit en langage MAP 7094 sur nos instructions par la Compagnie IBM et exploité sur ordinateur IBM 7094-2 ; les échantillons choisis avaient alors une taille de 50 000 et 100 000 molécules et la durée du calcul était de l'ordre du 1/10 d'heure pour de tels échantillons (programme SIRC 8 dont on trouvera l'organigramme complet en annexe).

Ce problème de la taille de l'échantillon est en effet très important : toutes les grandeurs que l'on détermine par cette méthode sont en effet des nombres aléatoires proportionnels à la taille de l'échantillon ; l'estimation d'un tel nombre n est donc affectée d'une incertitude statistique que l'on peut estimer à $\sqrt{n}$ ou à $2\sqrt{n}$ suivant le degré plus ou moins grand de confiance que l'on exige ; cela signifie qu'un nombre de l'ordre de 100 n'est pas estimé à mieux que 10 % près et que, pour gagner une puissance de 10 sur la précision, il est nécessaire de multiplier par 100 la taille de l'échantillon ; cette remarque s'applique aussi bien aux expériences ordinaires qu'aux expériences numériques mais, dans le cas des expériences ordinaires, les fluctuations aléatoires échappent à nos instruments de mesure grâce à la valeur très élevée du nombre d'Avogadro (bien qu'il faille trouver là la raison pour laquelle on évite en général de mesurer des courants plus petits que 10^{-15} A), par contre ce phénomène est très prononcé dans le cas des expériences numériques où l'on est amené à travailler avec un "nombre d'Avogadro" plus faible.

Enfin, d'autres programmes (SIRC 9 à 12), écrits en FORTRAN ont été exploités sur l'ordinateur IBM 1130 de l'ENSIC et du CCPC dès que nous avons pu mettre au moins un programme d'émission de nombres au hasard satisfaisant sur cet ordinateur ; ces programmes ont permis d'étudier la distribution des nombres de chocs subis par une molécule inerte dans un réacteur de grande longueur et certains types particuliers de réacteurs chimiques.

CHAPITRE 10

RESULTATS D'ORDRE PHYSIQUE :

Transparence, densités de chocs, nombres moyens de chocs, pour des particules inertes

RESUME

On présente les résultats fournis par les expériences numériques relatives à des particules inertes se déplaçant à l'intérieur d'un cylindre ouvert à ses deux extrémités sur des enceintes suffisamment vastes.

On montre que, dans de nombreux cas, ces résultats peuvent être convenablement représentés par des formules approchées le plus souvent déduites des résultats du chapitre 8.

TRANSPARENCE

Rappelons que la transparence φ est la probabilité pour une molécule qui pénètre dans le cylindre à travers E de sortir par S.

Il s'agit d'une grandeur fort importante en technique du vide car elle détermine la conductance de la canalisation que constitue le cylindre : un cylindre de rayon r et de transparence φ a pour conductance :

$$Q = 11,4 r^2 \varphi \frac{T}{M} \text{ l./sec.}$$

pour un gaz de masse moléculaire M à la température T lorsque r est exprimé en cm et T en °K.

Cette grandeur est donc étudiée depuis fort longtemps et l'on a vu apparaître successivement les résultats suivants :

- M. KNUDSEN (13) a proposé la formule approchée :

$$\varphi = \frac{8}{3L} \quad (10-1)$$

qui représente le comportement asymptotique de φ lorsque $L \rightarrow \infty$ ainsi que DE MARCUS (3) l'a démontré ; cette formule est applicable lorsque $L > 100$.

- S. DUSHMAN (14) a proposé de corriger la formule de Knudsen car elle ne tient pas compte de l'existence des extrémités et de la remplacer par :

$$\varphi = \frac{1}{1 + 3/8 L} \quad (10-2)$$

- E.H. KENNARD (16) a proposé la formule approchée :

$$\varphi = \frac{1 + 0,4 L}{1 + 0,95L + 0,15L} \quad (10-3)$$

- P. CLAUSING (15) avait entre temps résolu l'équation intégrale (6-5) de façon approchée par voie numérique et a obtenu ainsi les valeurs de φ que l'on trouvera dans le tableau 10-1.

- W.C. DE MARCUS (3) a repris la résolution de l'équation 6-5 et il a calculé une valeur par excès de la conductance ; les valeurs qu'il obtient sont en excellent accord (mieux que 1 %) avec celles de CLAUSING jusqu'à $L = 4$; pour $L > 4$, DE MARCUS a montré que les valeurs de CLAUSING sont trop grandes, l'écart pouvant atteindre près de 4 % pour $L = 20$ qui est la valeur de L la plus élevée abordée par DE MARCUS.

A.S. BERMAN (18) a résumé le travail de DE MARCUS par les formules empiriques suivantes :

$$\varphi = 1 + \frac{L^2}{4} - \frac{L\sqrt{L^2+4}}{4} - \frac{[(8-L^2)\sqrt{L^2+4} + L^3 - 16]^2}{72L\sqrt{L^2+4} - 288 \text{ Log}(L+\sqrt{L^2+4}) + 288 \text{ Log} 2} \quad (10)$$

qui peut être approchée par :

$$\varphi = 1 - \frac{L}{2} + \frac{L^2}{4} - \frac{5L^3}{48} + \frac{L^4}{32} - \frac{13L^5}{2560} - \frac{L^6}{3840}$$

lorsque L est petit, et par :

$$\varphi = \frac{8}{3L} - \frac{2 \log L}{L^2} - \frac{91}{18L^2} + \frac{32}{3} \frac{\log L}{L^3} + \frac{8}{3L^3} - \frac{8 \log^2 L}{L^4}$$

lorsque L est grand.

- P. CLAUSING (9) et, après lui, M.G. ROSSMAN et J. YARWOOD (36) ont proposé, pour les faibles valeurs de L, la formule :

$$\varphi = \frac{1}{1+0,5L} \quad (10-5)$$

dont nous avons vu, au chapitre 8, comment elle pouvait être déduite de l'équation 6-5 résolue de façon approchée.

Enfin, pour des raisons que nous exposerons au paragraphe consacré aux nombres de chocs, nous proposons la formule semi-empirique :

$$\varphi = \frac{1}{1+0,43L}$$

(10-6)

TABLEAU 10-1												
Comparaison des diverses valeurs calculées de la transparence d'un cylindre.												
L	(1) Formule de KNUDSEN 10-1	(2) Formule de DUSHMAN 10-2	(3) Formule de KEONARD 10-3	(4) Résultats de CLAUSING	(5) Résultats de DE MARCUS	(6) Formule de BETHMAN 10-4	(7) Formule de C.R.Y. 10-5	(8) Nos résultats expérimentaux			(11) Formule semi- empirique 10-6	
								(9)	(10)			
								SINC 4	SINC 7	SINC 9 et 11		
1	2,67	0,727	0,667	0,672	0,672	0,672	0,667	0,666			0,674	0,699
2	1,33	0,571	0,514	0,514	0,514	0,514	0,500	0,520	0,514		0,516	0,538
3	0,889	0,471	0,423	0,4205	0,420	0,420	0,400	0,413			0,421	0,437
4	0,667	0,400	0,361	0,359	0,357	0,357	0,333	0,356	0,356		0,358	0,368
5	0,533	0,348	0,316	0,315	0,311	0,311	0,286	0,301	0,309		0,312	0,317
6	0,444	0,308	0,281	0,281	0,275	0,275	0,250	0,271	0,275		0,275	0,279
7	0,381	0,276	0,253	0,254	0,248	0,248	0,222	0,268			0,249	0,249
8	0,333	0,250	0,231	0,232	0,225	0,225	0,200	0,217	0,226		0,225	0,225
9	0,296	0,229	0,212			0,207	0,182				0,208	0,205
10	0,267	0,211	0,196	0,197	0,191	0,191	0,167	0,200	0,192		0,189	0,189
12	0,222	0,182	0,171	0,172		0,166	0,143				0,164	0,162
15	0,178	0,151	0,143			0,139	0,118				0,139	0,134
16	0,167	0,143	0,136	0,137		0,132	0,111	0,128	0,131		0,131	0,127
20	0,133	0,118	0,116	0,1135	0,1094	0,109	0,0909	0,098	0,104		0,109	0,104
25	0,107	0,0964	0,0928			0,0903	0,0741	0,085	(0,0753)		0,0898	0,0851
30	0,0889	0,0816	0,0790	0,0797		0,0770	0,0625		(0,0522)		0,0762	0,0719
40	0,0667	0,0625	0,0609	0,0613		0,0595	0,0476				0,0595	0,0549
50	0,0533	0,0506	0,0496	0,0499		0,0485	0,0385				0,0484	0,0444

Nous avons rassemblé, sur le tableau 10-1, pour diverses valeurs de L, les valeurs de la transparence, obtenues par :

- les formules empiriques ou semi-empiriques que nous venons de citer ;
- intégration de l'équation 6-5 par P. CLAUSING et W.C. DE MARCUS ;
- nos expériences numériques par la méthode de MONTE-CARLO.

Plusieurs remarques doivent être faites à propos de ce tableau :

- les valeurs calculées par P. CLAUSING et W.C. DE MARCUS, n'avaient jamais été ni infirmées ni confirmées par l'expérience : l'imprécision des mesures de conductance en régime de KNUDSEN est en effet largement supérieure à l'écart de quelques % qui existe dans le pire des cas entre les valeurs de ces deux auteurs ;

- les résultats que nous avons obtenus lors de nos expériences numériques diffèrent quelque peu suivant qu'il s'agit de ceux du programme SIRC 4 (IBM 650), du programme SIRC 7 (IBM 7094) ou du programme SIRC 11 (IBM 1130) ;

- les résultats du programme SIRC 4 sont entachés d'une erreur aléatoire d'autant plus grande que ϕ est plus faible : la valeur 0,085 pour L = 25 résulte d'une moyenne de 7 essais portant chacun sur 2000 molécules ; sur les 14000 molécules entrant, 1190 se sont trouvées être de type direct ; ce nombre de 1190 et la valeur $\phi = 0,085$ qui en résulte dont donc connus à mieux que 5 % près (avec un intervalle de confiance de 70 %) ; quand aux autres estimations obtenues grâce à SIRC 4, elles sont en général beaucoup moins sûres puisqu'elles proviennent pour la plupart d'un seul essai de 2000 molécules ;

- les résultats obtenus par SIRC 7 sont en général 5 à 10 fois plus précis ; par contre, pour les grandes valeurs de L, ils souffrent d'une autre cause d'erreur, systématique cette fois ci ; en effet, pour ne pas risquer de prolonger exagérément le temps de calcul, il nous a été imposé de faire en sorte que soient systématiquement éliminées les molécules qui subissaient un nombre trop élevé de chocs (en général 150) : ce cas se présente évidemment d'autant plus souvent que le réacteur est plus long : jusqu'à L = 16, leur nombre est comparable aux fluctuations aléatoires des échantillons mesurés et la précision des résultats ne s'en trouve pas affectée considérablement ; pour L = 20 ou 25 ce nombre devient très important et l'on peut affirmer que les valeurs données dans le tableau 10-1 sont alors des valeurs par défaut ;

- pour préciser ce point, nous avons utilisé un programme SIRC 11 qui est limité à l'étude du sort des particules inertes et qui n'élimine aucune molécule si grand que soit le nombre de chocs déjà subis.

De plus ce programme prévoit la possibilité d'émettre des pas très longs lorsque la lecture d'une table se révèle insuffisante (cf. p. 43).

On voit donc que nos résultats confirment, en les complétant parfois, ceux de W.C. DE MARCUS et fournissent des valeurs qui sont, ainsi que l'a montré ce dernier, inférieures à celles de P. CLAUSING.

Afin de comparer les diverses formules d'approximation, nous avons calculé le rapport valeur approchée/valeur expérimentale pour les diverses formules : ces rapports sont donnés dans le tableau 10-2.

<u>TABLEAU 10-2</u> Comparaison des formules approchées et des résultats expérimentaux de la transparence						
Formule L	10-1	10-2	10-3	10-4	10-5	10-6
1	3,96	1,08	0,99	0,998	0,99	1,04
2	2,59	1,11	1,00	0,997	0,97	1,04
3	2,11	1,12	1,00	0,998	0,95	1,04
4	1,86	1,12	1,01	0,996	0,93	1,03
5	1,71	1,12	1,01	0,997	0,92	1,02
6	1,61	1,12	1,02	0,1000	0,91	1,01
7	1,53	1,11	1,02	0,995	0,89	1,001
8	1,48	1,11	1,03	1,002	0,89	1,001
9	1,43	1,10	1,02	0,994	0,87	0,988
10	1,41	1,11	1,03	1,008	0,88	0,996
12	1,35	1,11	1,04	1,010	0,87	0,988
15	1,28	1,09	1,03	1,001	0,85	0,97
16	1,27	1,09	1,03	1,004	0,85	0,97
20	1,26	1,11	1,07	1,036	0,86	0,99
25	1,19	1,07	1,03	1,006	0,82	0,95
30	1,17	1,07	1,04	1,010	0,82	0,94
40	1,12	1,05	1,02	0,9997	0,80	0,92
50	1,10	1,05	1,02	1,003	0,79	0,92
∞	1	1	1	1	0,75	0,87

On remarque immédiatement l'excellence de la formule 10-4 de BERMAN, qui rend compte des résultats expérimentaux à mieux que 1 % près dans tous les cas (l'écart aux résultats expérimentaux dépasse en fait 1 % pour trois cas $L = 12$, $L = 20$ et $L = 30$; en réalité ces points semblent entachés d'une erreur plus grande que les autres et ceci n'est pas anormal car ils correspondent à un plus petit nombre d'essais que la plupart des autres points expérimentaux). La formule 10-4 a cependant un défaut : sa complication.

Si l'on choisit comme critère de valeur pour une formule d'approximation d'être la plus simple possible et de rendre compte des résultats expérimentaux à mieux que 10 % près, on fait alors les constatations suivantes :

- la formule 10-1 ne peut jamais être utilisée dans le domaine étudié et ne s'applique que pour les valeurs de L supérieures à 50 ;

- la formule 10-2, tout en étant meilleure que la précédente, ne s'applique qu'aux valeurs de L supérieures à 15 ;

- la formule 10-5, au contraire des précédentes, convient pour les valeurs de L inférieures à 6 ;

- la formule 10-3 de KENNARD rend compte des résultats expérimentaux à mieux que 5 % près pour toutes les valeurs de L mais elle est quelque peu plus compliquée que les trois précédentes ;

- la formule semi-empirique 10-6 que nous proposons, rend compte des résultats expérimentaux à mieux que 5 % près pour L inférieur à 25, et au delà de $L = 25$, à mieux que 13 % près pour toutes les valeurs de L jusqu'à l'infini ; cette formule se révèle finalement être un bon compromis entre la simplicité de la formule et la qualité de l'approximation.

DENSITES DE CHOCs LE LONG DU CYLINDRE

Nous nous intéresserons tout d'abord à la densité de chocs $g(x)$ à la paroi : rappelons qu'il s'agit du nombre de chocs reçus au point d'abscisse x par l'unité d'aire de la paroi lorsque g_∞ molécules traversent chaque unité d'aire de la surface d'entrée ; après avoir étudié quelques propriétés générales de cette fonction, nous présenterons les résultats de nos expériences numériques ; on a vu que la fonction $G(x) = g(x)/g_\infty$ est solution de l'équation intégrale 6-5 dont on trouve dans la littérature un certain nombre de solutions numériques approchées : nous comparerons donc nos résultats à ces solutions approchées. Nous donnerons enfin quelques résultats relatifs au flux de particules qui traverse chaque élément de section droite du cylindre.

Propriétés de symétrie de la fonction $g(x)$

Il est important de remarquer tout d'abord, comme l'avait fait CLAUSING, que la fonction $g(x)$ possède certaines propriétés de symétrie : imaginons en effet que le tube cylindrique soit plongé dans un gaz en équi-

libre en régime de KNUDSEN ; la densité de chocs reçus par une surface matérielle ou fictive quelconque y est évidemment indépendante de la position et de l'orientation de cette surface ; en particulier la densité de chocs subis par un élément de la paroi est indépendante de l'abscisse de cet élément ; cette densité est égale à $g(x) + g(L-x)$ puisque les particules qui pénètrent dans le cylindre y pénètrent en quantités égales à partir des surfaces S et E ; la fonction g doit donc être telle que :

$$g(x) + g(L-x) = \text{constante} = g_{\infty}$$

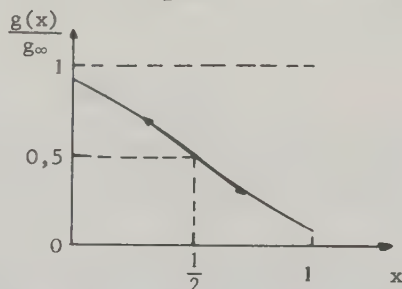
c'est à dire que la courbe représentative de cette fonction doit être symétrique par rapport au point $x = L/2$, $y = g(L/2) = \frac{1}{2} g_{\infty}$; en particulier :

et

$$\frac{dg(x)}{dx} = \frac{dg}{dx}(L-x)$$

$$\frac{d^2g}{dx^2}(x) + \frac{d^2g}{dx^2}(L-x) = 0$$

ce qui entraîne que le point de symétrie est un point d'inflexion.



Détermination de $g(x)$ lors des expériences numériques

Pour déterminer cette fonction $g(x)$ au cours de nos expériences numériques, nous avons opéré de la manière suivante : le cylindre, de longueur L est découpé en une série de couronnes d'épaisseur ξ à chacune desquelles est affecté un compteur ; celui-ci nous permet de connaître le nombre $n(x)$ de chocs subis par la couronne située entre les abscisses x et $x+\xi$ durant le séjour de πg_{∞} molécules dans le réacteur ; on voit que :

$$n(x) = \int_x^{x+\xi} 2\pi g(x) dx$$

Pour chaque expérience, nous avons découpé le cylindre en 20 couronnes ($\xi = 0,05 L$) ; on trouvera sur la figure 10-1 les points représentatifs du rapport $n(x)/n(0)$ en fonction de x/L pour deux valeurs de L : on voit que ce rapport est une fonction linéaire de x/L et que par conséquent la densité de chocs $g(x)$ peut être considérée comme une fonction linéaire de x et ceci pour des valeurs de L comprises entre 2 et 50.

Si l'on écrit donc que $g(x)$ est une fonction linéaire de x :

$$g(x) = g(0) \left(1 - m \frac{x}{L}\right) \quad \text{avec } g(0) = G(0) g_{\infty}$$

et si l'on calcule la fonction $n(x)$, on voit que :

$$\frac{n(x)}{n(0)} = 1 - m' \frac{x}{L} \quad (10-7)$$

$$\left. \begin{aligned} n(0) &= 2\pi g_{\infty} \left(1 - m \frac{\xi}{2L}\right) G(0) \\ m' &= \frac{m}{1 - m \frac{\xi}{2L}} \end{aligned} \right\} \quad (10-7)$$

Ces formules 10-7 vont nous permettre de calculer les valeurs de $G(0)$ et de m à partir des valeurs expérimentales $n(0)$ et m' . On trouvera dans les colonnes 4 et 5 du tableau 10-3 les valeurs de $G(0)$ et de la pente m ainsi calculées. (Pour chaque valeur de L , une expérience portant sur 50 000 molécules a été faite grâce au programme SIRC 11 ; on a ensuite calculé les paramètres de la droite des moindres carrés représentant au mieux les 20 valeurs de $n(x)$ ainsi obtenues : ce sont les grandeurs expérimentales $n(0)$ et m' qui font l'objet des colonnes 2 et 3 du tableau 10-3).

On trouvera dans la colonne 6 de ce tableau le rapport $2g(\frac{L}{2})/g_{\infty}$ dont nous avons démontré p. 71 qu'il doit être égal à 1 : on remarque que cette condition est respectée à mieux que 1,4 % près dans le cas le plus défavorable ; cette remarque fournit une estimation de la confiance que l'on peut accorder aux résultats de nos expériences numériques.

TABLEAU 10-3											
Rapports $G(0)$ calculé/ $G(0)$ expérimental (7,9,11) et m calculé/ m expérimental (8,10,12)											
L	$n(0)$	$-m'$	$\frac{g(0)}{g_{\infty}}$	$-m$	$2 \frac{g(\frac{L}{2})}{g_{\infty}}$	CLAUSING		Iv. et Fr.		Formules 8-7	
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)
2	0.14956	0.68987	0.7606	0.6781	1.0055	1.1134	1.2081	0.9859	1.2763	0.9859	0.7372
4	0.32738	0.81945	0.8352	0.8029	0.9997	1.1337	1.1755	0.9796	1.2129	0.9977	0.8302
6	0.51152	0.86409	0.8709	0.8458	1.0052	1.1186	1.1511	0.9916	1.1722	1.0046	0.8867
8	0.69994	0.89707	0.8945	0.8773	1.0042	1.1011	1.1224	0.9970	1.1354	1.0060	0.9117
10	0.89366	0.92150	0.9142	0.9007	1.0049	1.0831	1.0992	0.9961	1.1080	1.0026	0.9251
12	1.08346	0.93196	0.9239	0.9107	1.0063	1.0749	1.0904	1.0001	1.0967	1.0050	0.9411
16	1.46364	0.94218	0.9363	0.9204	1.0107	1.0638	1.0821	1.0056	1.0858	1.0086	0.9656
20	1.85066	0.95273	0.9473	0.9305	1.0131	1.0529	1.0719	1.0055	1.0743	1.0075	0.9769
25	2.31694	0.95592	0.9489	0.9336	1.0119	1.0521	1.0694	1.0134	1.0709	1.0147	0.9917
30	2.81054	0.96535	0.9594	0.9426	1.0145	1.0411	1.0597	1.0087	1.0608	1.0096	0.9945
40	3.76050	0.97789	0.9631	0.9545	1.0068	1.0376	1.0469	1.0130	1.0475	1.0135	0.9977
50	4.76708	0.98875	0.9769	0.9648	1.0112	1.0231	1.0359	1.0035	1.0363	1.0038	0.9965

Expressions mathématiques de la fonction $g(x)$

P. CLAUSING (15,17) en recherchant un développement limité, solution approchée de l'équation 6-5, a montré que la densité $G(x)$ peut être convenablement représentée par la formule :

$$\begin{aligned} \frac{g(x)}{g_{\infty}} &= 1 - a - (1-2a) \frac{x}{L} \\ a &= \frac{L^2 + 4 - L \sqrt{L^2 + 4}}{4 + 2L \sqrt{L^2 + 4}} \end{aligned} \quad (10-8)$$

ce qui peut encore s'écrire :

$$\left. \begin{aligned} \frac{g(x)}{g_{\infty}} &= g(0) \left(1 - m \frac{x}{L}\right) \\ \frac{g(0)}{g_{\infty}} &= 1 - a \\ m &= \frac{1 - 2a}{1 - a} \end{aligned} \right\} \quad (10-9)$$

Remarquons que P. CLAUSING n'affirmait la validité de ces formules que pour les valeurs de L inférieures à 4.

Remarquons également que ces formules 10-9 respectent la condition :

$$g\left(\frac{L}{2}\right) = \frac{1}{2} g_{\infty}$$

Plus récemment, B.S. IVANOV et V.S. TROITSKII (40) ont affirmé avoir calculé $G(x)$ par résolution numérique directe de l'équation 6-5 pour diverses valeurs de L comprises entre 1 et 80 ; ces auteurs déclarent que "la fonction $G(x)$ s'est révélée être essentiellement linéaire", sans donner aucune précision ni sur la méthode de calcul employée, ni sur la valeur des éventuels écarts à la linéarité ; ils proposent les formules approchées suivantes :

$$\left. \begin{aligned} \frac{g(0)}{g_{\infty}} &= \frac{L^2 + 2}{L^2 + L + 2} \\ \frac{g(x)}{g(0)} &= 1 - m \frac{x}{L} \\ m &= \frac{(1+L) \sqrt{L^2 + 4} - L^2 - 2}{2 + \sqrt{L^2 + 4}} \cdot \frac{L^2 + L + 2}{L^2 + 2} \end{aligned} \right\} \quad (10-10)$$

On peut remarquer dès maintenant que ces formules ne respectent pas la condition $g(L/2) = 1/2 g_{\infty}$: l'écart atteint 17 % pour $L=3$; il diminue ensuite, tombe à 5 % pour $L=20$ et ne devient inférieur à 1 % que pour $L=100$.

Rappelons enfin que, au chapitre 8, nous avons calculé des solutions de l'équation intégrale générale 6-5 en y substituant une expression approchée de la fonction de probabilité $p(x)$, soit :

$$p(x) = e^{-(1+\alpha)x}$$

ce qui conduit aux équations 8-10 et 8-11 dans le cas général où le paramètre α n'est pas nul : la figure 10-2-a représente la fonction $g(x)$ ainsi calculée dans le cas où $L=5$ et pour diverses valeurs de α ; on remarque que

cette fonction ne peut plus être considérée comme linéaire dès que α dépasse 10^{-2} . La figure 10-2-b représente de même cette approximation de $g(x)$ pour $L=25$: on y voit que pour $\alpha=10^{-3}$, cette fonction n'est déjà plus linéaire. Ce type d'expression ne peut donc éventuellement représenter la fonction expérimentale $g(x)$ qu'en affectant une valeur très faible ou nulle au paramètre α : on obtient alors les formules 8-7 dont on remarque qu'elles satisfont à la condition $g(L/2) = 1/2 g_0$.

Nous avons comparé nos résultats concernant $G(0)$ et la pente m avec ceux des formules approchées de CLAUSING, d'IVANOV et TROITSKII et 8-7 : cette comparaison fait l'objet des 6 dernières colonnes du tableau 10-3 ; les nombres donnés dans ces 6 colonnes représentent le rapport entre la grandeur calculée par la formule approchée et la grandeur déduite de nos expériences numériques : pour chaque type de formule la première colonne (colonnes 7, 9 et 11) a trait à $G(0)$ et la seconde à la pente m .

Cette comparaison montre que :

- pour les faibles valeurs de L , les trois approximations sont également médiocres : pour $L = 2$, les erreurs sur le calcul de la pente sont respectivement de 21 %, 28 % et 27 % ;

- en ce qui concerne le calcul de $G(0)$, la formule de P. CLAUSING conduit à une erreur supérieure à 10 % tant que L est inférieur à 10 et cette erreur ne tombe en dessous de 5 % que lorsque L dépasse 25 ; par contre, les deux autres approximations donnent $G(0)$ à mieux que 2 % près dans tout le domaine étudié ;

- la pente des droites $G(x) = G(0) (1 - m \frac{x}{L})$ est fournie par ces formules avec une précision beaucoup moins bonne que $G(0)$ et l'ordre de grandeur de l'erreur commise est à peu près le même pour les trois approximations : 8 à 10 % lorsque L dépasse 10.

Nous avons enfin recalculé à l'aide des formules 10-7, notre grandeur expérimentale $n(x)$ dans l'hypothèse où $G(x)$ est fournie par les formules 8-7 : les droites obtenues ont été portées sur la figure 10-1 où l'on remarque le bon accord avec les points expérimentaux.

On peut conclure cette comparaison en remarquant que la meilleure approximation est finalement la plus simple : les formules 8-7 fournissent $G(0)$ et m avec une précision au moins aussi bonne que les autres formules sur lesquelles elles ont l'avantage d'être d'un emploi beaucoup plus simple.

Flux de particules dans une section droite du cylindre

Après avoir étudié la densité de chocs sur les parois du cylindre, il est intéressant de connaître le flux de particules qui traversent chaque élément de section droite du cylindre : par analogie avec les grandeurs que nous avons définies au chapitre 5 dans le cas du trou en mince paroi, nous définirons les flux $g_-(x, \rho)$ et $g_+(x, \rho)$; il s'agit des densités

de chocs que subirait un élément de surface fictif placé au point de coordonnées x et ρ , perpendiculairement à l'axe du cylindre, de la part des particules venant respectivement de l'amont (g_+) et de l'aval (g_-).

Pour calculer ces deux grandeurs, on peut appliquer le raisonnement général présenté au chapitre 4 et notamment la formule 4-5 en admettant que la densité de chocs $g(x)$ à la paroi est donnée par la relation linéaire 8-7 : ce raisonnement consiste à écrire pour calculer $g(x, \rho)$ que toutes les molécules qui arrivent au point $M(x, \rho)$ proviennent soit de la bouche d'entrée où la densité de "départs" est g_∞ , soit de la paroi où la densité de "départs" est donnée par la formule 8-7.

La figure 10-3 représente le résultat de ce calcul dans le cas où $L=10$; les courbes représentent g_+ et g_- en fonction de ρ pour diverses valeurs de x . On remarque immédiatement que la densité de chocs n'est pas constante sur toute la surface d'une section droite.

La figure 10-4 représente les densités de chocs sur l'axe, en fonction de x pour trois valeurs de L , à savoir : $L=0$ (c'est à dire dans le cas du trou en mince paroi), $L=1$ et $L=10$. On voit que, lorsque la longueur du cylindre est du même ordre de grandeur que son rayon, ces flux g_- et g_+ ne peuvent pas être représentés par une fonction linéaire ; par contre, lorsque $L=10$, à l'intérieur du cylindre, ces flux varient de façon sensiblement linéaire avec x .

En considérant le cas d'un tube cylindrique plongé dans un gaz en équilibre par un raisonnement semblable à celui que nous avons exposé p. 71, il est facile de montrer que :

$$g_-(x, \rho) + g_+(L-x, \rho) = g_\infty \quad (10-11)$$

ce qui entraîne en particulier :

$$g_+(L/2, \rho) + g_-(L/2, \rho) = g_\infty = 2g(L/2)$$

Il est facile de constater, sur la figure 10-4 que ces relations sont vérifiées sur l'axe du cylindre.

Participation des particules directes et inverses à la densité de chocs à la paroi

Dans les paragraphes qui précèdent, nous avons distingué les molécules incidentes d'après leur origine immédiate, c'est à dire d'après le fait qu'elles proviennent de l'amont ou de l'aval ; nous les différencierons maintenant en fonction de leur sort ultérieur, c'est à dire d'après le fait qu'elles sortiront du réacteur par la sortie S (molécules directes) ou par l'entrée E (molécules inverses). Nous adopterons une notation similaire à celle des chapitres précédents en écrivant que la densité de chocs sur l'unité d'aire de paroi à l'abscisse x , $g(x)$, est la somme des densités de chocs $g(x)$ due aux molécules directes et $g(x)$ due aux molécules inverses :

$$g(x) = \overleftarrow{g(x)} + \overrightarrow{g(x)}$$

Il nous a été facile de distinguer ces deux classes de molécules au cours de nos expériences numériques : pour chaque couronne d'épaisseur $\xi=L/20$ nous avons dénombré dans deux compteurs différents les chocs dus aux molécules directes et ceux dus aux molécules inverses ; comme nous l'avons vu dans le cas de la fonction $g(x)$, ces nombres $\overleftarrow{n(x)}$ et $\overrightarrow{n(x)}$, qui représentent les nombres de chocs subis par la couronne située entre les abscisses x et $x+\xi$ sont une bonne approximation des densités de chocs correspondantes au point d'abscisse $x+\xi/2$. Les résultats ainsi obtenus ont été portés sur la figure 10-1 sous la forme des rapports $\overleftarrow{n(x)}/\overleftarrow{n(0)}$ et $\overrightarrow{n(x)}/\overrightarrow{n(0)}$ en fonction de x/L pour diverses valeurs de L ; il est important de noter que les valeurs de $\overleftarrow{n(0)}$ et de $\overrightarrow{n(0)}$ et, par conséquent, celles de $\overleftarrow{n(x)}$ et $\overrightarrow{n(x)}$ peuvent être très différentes (en général $\overleftarrow{n(x)}$ est très inférieur à $\overrightarrow{n(x)}$) : on trouvera sur la figure 10-5, en fonction de L , les valeurs des rapports $\overleftarrow{n(0)}/\overrightarrow{n(0)}$ et $\overleftarrow{g(0)}/\overrightarrow{g(0)}$, qui sont sensiblement égaux aux rapports $\overleftarrow{g(0)}/g(0)$ et $\overrightarrow{g(0)}/g(0)$ et représentent par conséquent les contributions respectives des particules directes et inverses à la densité totale de chocs $g(0)$ en un point de la paroi très voisin de l'entrée du cylindre : on voit que dès que $L=12$ la contribution des particules directes est inférieure à 10 %.

On remarquera, sur les courbes de la figure 10-1 que, lorsque x augmente, $\overleftarrow{n(x)}$, c'est à dire $\overleftarrow{g(x)}$, présente toujours un maximum et que ce maximum est d'autant plus important que L est grand.

Remarque sur le flux moyen de particules directes dans les diverses sections droites du cylindre

Ce dernier résultat pourrait sembler en contradiction avec le fait que le flux des molécules directes est constant tout le long du réacteur. Pour comprendre pourquoi $\overleftarrow{g(x)}$ peut être plus grand à l'intérieur du cylindre qu'à ses deux extrémités, il suffit d'imaginer le trajet d'une molécule directe quelconque qui subit toute une série de pas en avant et en arrière avant d'atteindre la sortie S : cette molécule traverse plusieurs fois une section d'abscisse quelconque et il est donc normal qu'elle soit comptée plusieurs fois dans la densité $\overleftarrow{g(x)}$. On voit que le rapport $R(x) = \overleftarrow{g(x)}/g(0)$ est une évaluation du nombre moyen de traversées de la section d'abscisse x par chaque particule directe (en provenance tantôt de l'amont, tantôt de l'aval). On constate que, ainsi qu'il est normal, ce nombre moyen de traversées est égal à 1 aux deux extrémités du cylindre et passe par un maximum pour $x=L/2$, on conçoit que c'est en effet de cette section $x=L/2$ que chaque molécule a le moins de chance de sortir du réacteur sans y subir d'autres chocs.

NOMBRE DE CHOCS SUBIS PAR DES MOLECULES INERTES DURANT LEUR SEJOUR DANS

LE REACTEUR

Rappelons que nous avons désigné par le symbole $\overrightarrow{v_1}$ le nombre

moyen de chocs subis par une molécule inerte directe sur les parois du réacteur ; $\overrightarrow{v_i}$ représente la grandeur équivalente pour les particules inverses.

a) Résultats expérimentaux

Les expériences numériques décrites au chapitre précédent nous ont, en particulier, fourni les valeurs de $\overrightarrow{v_i}$ et $\overleftarrow{v_i}$ qui sont données dans les colonnes 3 et 4 du tableau 10-4.

$$\frac{\overrightarrow{v_i} \varphi + \overleftarrow{v_i} (1-\varphi)}{L} = 1 \quad (10-12)$$

On trouvera dans la colonne 5 du tableau 10-4 les valeurs de ce rapport : on constate que la formule 10-12 est respectée avec une précision remarquable puisque l'écart ne dépasse 1 % que dans trois cas seulement.

TABLEAU 10-4							
Nombres moyens de chocs subis par des molécules inertes.							
L	φ	$\overleftarrow{v_i}$	$\overrightarrow{v_i}$	$\frac{\overrightarrow{v_i} \varphi + \overleftarrow{v_i} (1-\varphi)}{L}$	$\overleftarrow{v_i} (1-\varphi)$	$\overleftarrow{v_i} \varphi$	$\frac{\overrightarrow{v_i} \varphi}{L}$
1	0,6660	1,58	0,72	1,0122	0,5293	1,0556	0,4828
2	0,5175	2,25	1,79	1,0059	1,0856	1,1643	0,4631
3	0,4210	2,81	3,19	0,9899	1,6269	1,1830	0,4476
4	0,3580	3,58	4,75	0,9997	2,2983	1,2816	0,4251
5	0,3116	4,24	6,66	0,9988	2,9188	1,3211	0,4150
6	0,2754	4,92	8,89	1,0022	3,5650	1,3549	0,4080
7	0,2490	5,40	11,15	0,9759	4,0553	1,3445	0,3966
8	0,2250	6,22	14,28	1,0041	4,8205	1,3994	0,4016
10	0,1894	7,52	20,41	0,9961	6,0957	1,4242	0,3865
12	0,1643	8,87	27,81	0,9984	7,4126	1,4573	0,3807
16	0,1312	11,48	46,79	1,0070	9,9738	1,5061	0,3836
20	0,1056	14,10	68,30	0,9911	12,6110	1,4889	0,3606
25	0,0898	17,26	103,40	0,9998	15,7100	1,5499	0,3714
30	0,0762	20,65	144,90	1,0039	19,0764	1,5735	0,3680
40	0,0595	26,95	244,50	0,9973	25,3464	1,6035	0,3636
50	0,0484	34,05	365,80	1,0021	32,4019	1,6480	0,3540

b) Relations empiriques

Les deux dernières colonnes du tableau 10-4 conduisent à proposer les deux relations empiriques suivantes :

$$\begin{aligned}\overleftarrow{v}_i \varphi &= 1,4 \pm 0,2 & 3 < L < 40 \\ \overrightarrow{v}_i \varphi &= (0,40 \pm 0,04) L & 3 < L < 40\end{aligned}\quad (10-13)$$

La combinaison de ces deux relations et de la formule théorique 10-12 permet d'obtenir la relation :

$$\varphi = \frac{1}{1 + (0,43 \pm 0,09) L} \quad (10-14)$$

On reconnaît là la formule 10-6 dont nous avons vu l'intérêt.

c) Comparaison avec les modèles théoriques

Le modèle de réacteur le plus simple est celui que P. LE GOFF (réf. 1 et 10) a qualifié de "sphérique" : la surface réactive est en effet assimilée à une sphère ou à une surface concave voisine d'une sphère, passant par les deux cercles qui définissent les orifices E et S d'entrée et de sortie. P. LE GOFF a montré que, dans un tel réacteur, le nombre moyen de chocs est égal au rapport $\overrightarrow{v}_i = W/Q$ de la surface W de la paroi à la section efficace de pompage Q ; l'application de cette formule au retro- et au transréacteur cylindriques conduit à :

$$\overleftarrow{v}_i = \overrightarrow{v}_i = L \quad (10-15)$$

Bien que ce résultat soit compatible avec la formule 10-12, on constate sur les premières colonnes du tableau 10-4 que ces relations fournissent l'ordre de grandeur de la valeur de $\overrightarrow{v}_i$ mais conduisent à un résultat grossièrement faux pour $\overleftarrow{v}_i$ dès que L dépasse 6 ou 8.

Nous avons vu au chapitre 8, que la résolution de la relation de CLAUSING généralisée, conduit, pour les nombres de chocs, aux formules approchées suivantes (8-16 et 8-17) :

$$\overleftarrow{v}_i = \frac{2(L^2 + 3L + 3)}{3(L+2)} = \frac{2}{3} \left[L + 1 + \frac{1}{L+2} \right] \quad (10-16)$$

$$\overrightarrow{v}_i = \frac{L(L^2 + 6L + 6)}{6(L+2)} - \frac{L^2 + L + 1}{2} e^{-L} \quad (10-17)$$

On trouvera sur les figures 10-6-a et 10-6-b, en fonction de L :

- les valeurs de $\overleftarrow{v}_i$ et $\overrightarrow{v}_i$ obtenues lors de nos expériences numériques,

- les courbes représentatives de ces mêmes grandeurs données par les formules 10-16 et 10-17.

On remarque sur ces figures que l'accord est excellent dans le cas des particules inverses ; par contre, dans le cas des particules directes, il est beaucoup moins bon et devient d'autant plus mauvais que L est plus grand (10 % environ pour L=20).

On peut remarquer que, si l'on tient compte de la valeur de φ fournie par la même résolution approchée (formule 8-8), et en négligeant le terme en e^{-L} :

$$\begin{aligned}\overleftarrow{v}_i \varphi &= \frac{4}{3} \left[1 - \frac{L+1}{(L+2)^2} \right] \\ \overrightarrow{v}_i \varphi &= \frac{L}{3} \left[1 + 2 \frac{L+1}{(L+2)^2} \right]\end{aligned}\quad (10-18)$$

On voit que ce résultat est, qualitativement du moins, proche des formules empiriques 10-13 ; il est cependant clair que ces formules 10-18 ne sauraient être satisfaisantes puisqu'elles combinent une approximation des v_i dont nous avons vu qu'elle est bonne et une approximation de φ dont nous savons qu'elle est très peu satisfaisante ; le calcul des valeurs auxquelles conduisent les formules 10-18 confirme cette prévision, en particulier dans le cas des particules inverses ; il se trouve en effet, dans le cas des particules directes, que la résolution approchée sous estime φ et surestime v_i .

d) Comportement asymptotique des nombres moyens $\overleftarrow{v}_i$ et $\overrightarrow{v}_i$

Il est intéressant de savoir comment varient les nombres de chocs lorsque L est très grand.

En ce qui concerne le rétro-réacteur, la formule 10-16 devient alors :

$$\overleftarrow{v}_i = \frac{2(L+1)}{3} \quad (L \rightarrow \infty) \quad (10-19)$$

et la figure 10-6-a montre que cette formule représente excellemment le comportement asymptotique de v_i .

Pour le trans-réacteur par contre, le problème est un peu moins simple ; la formule 10-17 s'écrit :

$$\overrightarrow{v}_i = \frac{L^2}{6} \quad (10-20)$$

lorsque L tend vers l'infini ; toutefois, nous avons vu (fig. 10-6-b) que cette formule rend d'autant plus mal compte des valeurs expérimentales que L est plus grand. Il est donc préférable de remarquer que l'on connaît les comportements asymptotiques de v_i et de φ (formule 10-1 de KNUDSEN) : la formule générale (et rigoureuse) 6-7 permet alors de calculer :

$$\overrightarrow{v}_i = \frac{L^2}{8} \quad (L \rightarrow \infty) \quad (10-21)$$

On trouvera, dans le tableau 10-5, la comparaison entre les résultats que fournissent ces formules et ceux des expériences numériques :

on constate que, dans le domaine que nous avons étudié, la formule 10-21 ne paraît pas meilleure que la formule 10-20 ; on remarque cependant que l'écart par rapport aux valeurs expérimentales croît avec L dans le cas de la formule 10-20 alors qu'il décroît dans le cas de la formule 10-21 ; si l'on se souvient que la formule 10-1 ne représente correctement ϕ que pour les très grandes valeurs de L et surestime ϕ de 10 % pour $L=50$, on voit qu'il est normal que pour $L=50$ la formule 10-21 sousstime v_i et que l'erreur soit en valeur relative du même ordre que celle commise sur ϕ . Il est donc permis de penser que la formule 10-21 fournit, pour les très grandes valeurs de L, une bonne approximation de v_i .

TABLEAU 10-5
Comportement asymptotique de $\vec{v}_i$

L	$\vec{v}_i$, exp.	$\frac{\vec{v}_i, \text{approché}}{\vec{v}_i, \text{exp.}}$	
		Formule 10-20	Formule 10-21
30	145	1,03	0,78
40	244	1,09	0,82
50	366	1,14	0,86

DISTRIBUTION DES NOMBRES DE CHOCS AUTOUR DE LEUR VALEUR MOYENNE

Nous désignerons par $\vec{P}(\vec{v}_i)$ la probabilité pour une molécule directe d'avoir subi v_i et exactement v_i chocs ; nous définirons de même $\vec{P}(\vec{v}_i)$ pour les molécules inverses.

a) Faibles valeurs des nombres de chocs v

On trouvera sur le tableau 10-6 et en fonction de la longueur L les probabilités $\vec{P}(0)$, $\vec{P}(1)$ et $\vec{P}(1)$; on trouvera en outre, sur la figure 10-7 les courbes représentant, pour diverses valeurs de L, les rap-

$$\frac{\vec{P}(\vec{v}_i)}{\vec{P}(1)} \quad \text{et} \quad \frac{\vec{P}(\vec{v}_i)}{\vec{P}(1)}$$

TABLEAU 10-6

Probabilité d'avoir subi 0 et 1 chocs pour les
molécules directes et inverses

L	Prob. ($\vec{0}$) %	Prob. ($\vec{1}$) %	Prob. ($\vec{1}$) %	$P(\vec{1})/P(\vec{0})$
2	13,29	11,73	22,96	0,883
4	5,58	3,69	23,40	0,661
6	2,52	1,26	23,64	0,50
8	1,432	0,580	23,80	0,405
10	0,964	0,268	23,68	0,278
12	0,646	0,138	23,36	0,214
16	0,332	0,052	23,64	0,157
20	0,216	0,032	23,40	0,148
25	0,136	0,018	23,70	0,132
30	0,102	0,006	23,63	0,059
40	0,066	0,004	23,60	0,061
50	0,034	0,002	23,72	0,059

On constate sur ces courbes et sur ce tableau que :

- la probabilité $\overrightarrow{P(0)}$ joue un rôle particulier ; elle ne dépend en effet que des positions relatives des surfaces S et E (en l'occurrence la distance qui les sépare) et ne dépend pas de la forme de la surface qui se trouve entre S et E (ici un cylindre) ;

- la probabilité $\overrightarrow{P(v)}$ est une fonction monotone décroissante de v pour les faibles valeurs de L. Dès $L=4$, cette fonction possède un maximum et ce maximum est d'autant plus "plat" que L est plus élevé ; on voit donc que, lorsque L croît, l'échantillon des particules directes (dont la taille diminue) se trouve divisé en un nombre de plus en plus grand d'échantillons de plus en plus petits dont chacun permet d'estimer une valeur de la fonction $\overrightarrow{P(v)}$: il en résulte que l'estimation de la valeur de cette fonction devient de moins en moins précise ; sur la figure 10-7, on voit ce phénomène apparaître très nettement pour $L=8$ et il aurait été hors de question de tenter de représenter la courbe correspondante pour $L=50$;

- la probabilité $\overleftarrow{P(v)}$ est toujours une fonction monotone décroissante de v ; on remarque de plus que $\overleftarrow{P(v)}$ semble devenir indépendant

de L, dès que L dépasse 4.

Or, nous avons vu au paragraphe précédent que la valeur moyenne $\overleftarrow{v}_i$ croît toujours avec L. Cela signifie donc que les courbes $\hat{P}(v)$ des figures 10-7 ne peuvent être confondues que pour les faibles valeurs de v (inférieures à 20) seules présentées sur ces figures. Il est nécessaire que ces courbes soient nettement différentes pour les grandes valeurs de v et les "queues" de ces courbes de distribution doivent avoir le poids principal dans les valeurs moyennes $\overleftarrow{v}_i$. Nous en verrons un exemple au chapitre suivant (fig. 11-18).

b) Moments non centrés

Nous avons montré (formule 2-4) l'importance que présentait pour le calcul du rendement d'un réacteur, la connaissance précise de cette distribution des nombres de chocs de molécules inertes. Nous avons montré qu'il était nécessaire et suffisant de connaître l'ensemble des moments centrés d'ordre j et que dans de nombreux cas, la connaissance des 6 premiers moments suffit pour le calcul du rendement.

On trouvera sur les tableaux 10-7 et 10-8 les résultats de notre expérimentation numérique : les moments non-centrés $\overleftarrow{v}_i^j$ et $\overleftarrow{v}_i^j$ sont donnés jusqu'à l'ordre 6, pour des valeurs de L entre 2 et 50.

TABLEAU 10-7

Nombres de chocs $\overleftarrow{v}_i$: moments non centrés d'ordre 1 à 6

L	$m1=\overleftarrow{v}_i$	$\overleftarrow{v}_i^2$	$\overleftarrow{v}_i^3$	$\overleftarrow{v}_i^4$	$\overleftarrow{v}_i^5$	$\overleftarrow{v}_i^6$
2	2,25	8,36	$4,80 \cdot 10^1$	$3,70 \cdot 10^2$	$3,6 \cdot 10^3$	$4,5 \cdot 10^4$
4	3,57	$2,63 \cdot 10^1$	$3,1 \cdot 10^2$	$5,0 \cdot 10^3$	$9,0 \cdot 10^5$	$2, \cdot 10^6$
5	4,23	$4,0 \cdot 10^1$	$6,3 \cdot 10^2$	$1,3 \cdot 10^4$	$3,5 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^7$
6	4,93	$6,0 \cdot 10^1$	$1,2 \cdot 10^3$	$3,5 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^7$
8	6,18	$1,1 \cdot 10^2$	$3,3 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^5$	$7,6 \cdot 10^6$	$5,0 \cdot 10^8$
10	7,54	$1,8 \cdot 10^2$	$7,7 \cdot 10^3$	$4,5 \cdot 10^5$	$3,2 \cdot 10^7$	$2,7 \cdot 10^9$
12	8,87	$2,8 \cdot 10^2$	$1,6 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^6$	$1,4 \cdot 10^8$	$1,9 \cdot 10^{10}$
16	11,5	$5,5 \cdot 10^2$	$4,9 \cdot 10^4$	$5,9 \cdot 10^6$	$8,5 \cdot 10^8$	$1,4 \cdot 10^{11}$
20	14,1	$9,7 \cdot 10^2$	$1,3 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^7$	$4,9 \cdot 10^9$	$1,2 \cdot 10^{12}$
25	17,3	$1,7 \cdot 10^3$	$3,1 \cdot 10^5$	$7,8 \cdot 10^7$	$2,4 \cdot 10^{10}$	$8,4 \cdot 10^{12}$
30	20,6	$2,8 \cdot 10^3$	$7,2 \cdot 10^5$	$2,6 \cdot 10^8$	$1,1 \cdot 10^{11}$	$5,9 \cdot 10^{13}$
40	27,0	$5,8 \cdot 10^3$	$2,4 \cdot 10^6$	$1,4 \cdot 10^9$	$9,4 \cdot 10^{11}$	$7,3 \cdot 10^{14}$
50	34,1	$1,2 \cdot 10^4$	$8,0 \cdot 10^6$	$7,6 \cdot 10^9$	$8,8 \cdot 10^{12}$	$1,2 \cdot 10^{16}$

TABLEAU 10-8

Nombres de chocs $\overrightarrow{v_i}$: moments non centrés jusqu'à l'ordre 6

L	$\overrightarrow{v_i}$	$\overrightarrow{v_i}^2$	$\overrightarrow{v_i}^3$	$\overrightarrow{v_i}^4$	$\overrightarrow{v_i}^5$	$\overrightarrow{v_i}^6$
2	1,79	7,40	$4,4 \cdot 10^1$	$3,4 \cdot 10^2$	$3,3 \cdot 10^3$	$3,7 \cdot 10^4$
4	4,75	$4,3 \cdot 10^1$	$5,5 \cdot 10^2$	$9 \cdot 10^3$	$1,9 \cdot 10^5$	$4,5 \cdot 10^6$
5	6,65	$8,0 \cdot 10^1$	$1,4 \cdot 10^3$	$3,0 \cdot 10^4$	$8 \cdot 10^5$	$2,6 \cdot 10^7$
6	8,91	$1,4 \cdot 10^2$	$3,0 \cdot 10^3$	$8,5 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^8$
8	14,2	$3,3 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^9$
10	20,5	$7 \cdot 10^2$	$3,2 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^8$	$1,2 \cdot 10^{10}$
12	27,8	$1,2 \cdot 10^3$	$7,6 \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^8$	$7 \cdot 10^{10}$
16	46,0	$3,3 \cdot 10^3$	$3,2 \cdot 10^5$	$4 \cdot 10^7$	$6 \cdot 10^9$	$1,1 \cdot 10^{12}$
20	68,3	$7,2 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^8$	$4,6 \cdot 10^{10}$	$1,2 \cdot 10^{13}$
25	103,4	$1,6 \cdot 10^4$	$3,3 \cdot 10^6$	$8,7 \cdot 10^8$	$2,7 \cdot 10^{11}$	$9,2 \cdot 10^{13}$
30	144	$3,1 \cdot 10^4$	$9,4 \cdot 10^6$	$3,5 \cdot 10^9$	$1,6 \cdot 10^{12}$	$8,1 \cdot 10^{14}$
40	244	$8,8 \cdot 10^4$	$4,4 \cdot 10^7$	$2,9 \cdot 10^{10}$	$2,5 \cdot 10^{13}$	$2,6 \cdot 10^{16}$
50	367	$2,0 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^8$	$1,4 \cdot 10^{11}$	$1,6 \cdot 10^{14}$	$2,5 \cdot 10^{19}$

Pour apprécier l'augmentation de ces moments v_i^j , en fonction de l'ordre j , nous avons estimé intéressant de calculer les deux rapports de récurrence :

$$\overrightarrow{k_j} = \frac{\overrightarrow{v_i^j}}{\overrightarrow{v_i} \cdot \overrightarrow{v_i^{j-1}}} \quad \text{et} \quad \overleftarrow{k_j} = \frac{\overleftarrow{v_i^j}}{\overleftarrow{v_i} \cdot \overleftarrow{v_i^{j-1}}}$$

Les valeurs de ces rapports en fonction de l'ordre j , sont présentées sur le tableau 10-9. On remarque que ces rapports croissent à peu près linéairement avec j , même en tenant compte de la valeur $k_i=1$.

Cette remarque avait été utilisée pour estimer les valeurs des moments d'ordre supérieur à 4 à une époque où nous n'avions pas encore pu les calculer directement faute d'un ordinateur suffisant : A. CASSUTO (7) avait pu ainsi estimer le rendement d'un réacteur de longueur $L=25$, qu'il utilisait ; l'extrapolation faite alors s'est révélée parfaitement justifiée.

TABLEAU 10-9

$$\text{Rapports } k_j = \frac{v_i j}{v_i \cdot v_i^{j-1}}$$

L	$\overleftarrow{k}_2$	$\overleftarrow{k}_3$	$\overleftarrow{k}_4$	$\overleftarrow{k}_5$	$\overleftarrow{k}_6$	$\overrightarrow{k}_2$	$\overrightarrow{k}_3$	$\overrightarrow{k}_4$	$\overrightarrow{k}_5$	$\overrightarrow{k}_6$
2	1,65	2,5	3,5	4,5	5,4	2,3	3,3	4,3	5,4	6,5
4	2,06	3,3	4,5	5,5	6,0	1,9	2,7	3,5	4,3	5,0
5	2,2	3,7	5,0	6,2	7,3	1,8	2,5	3,3	4,0	4,8
6	2,5	4,2	5,7	7,0	8,5	1,8	2,5	3,2	4,0	4,7
8	2,8	4,9	6,8	8,8	10,4	1,7	2,4	3,2	3,9	4,6
10	3,2	5,6	7,7	9,5	11,1	1,65	2,3	3,0	3,6	4,2
12	3,5	6,5	9,3	12,3	15	1,60	2,2	2,9	3,6	4,2
16	4,2	7,7	10,5	12,6	14	1,54	2,1	2,7	3,3	3,8
20	4,9	9,2	12,6	15,5	18	1,55	2,1	2,8	3,4	3,8
25	5,6	10,7	14	18	20	1,50	2,0	2,5	3,0	3,3
30	6,5	12,6	17	21	25	1,50	2,0	2,6	3,1	3,5
40	8,0	15,5	21	25	29	1,48	2,0	2,7	3,5	4,2
50	9,9	20	28	34	39	1,46	2,0	2,6	3,3	4,1

On peut noter que :

- la pente des droites $\overleftarrow{k}_j$ vs. j croît avec L et ne semble pas tendre vers une valeur limite ;

- les valeurs de $\overleftarrow{k}_j$ pour $j=5$ et 6 sont légèrement en-dessous de la droite et ceci d'autant plus que L est plus élevé ;

- la pente des droites $\overrightarrow{k}_j$ vs. j diminue lorsque L croît et semble tendre vers une limite voisine de 0,48 ; l'existence d'une telle limite semble normale puisque nous avons observé que la distribution $P(v_i)$ tend également vers une limite ;

- enfin, et contrairement à ce qui se produit pour $\overleftarrow{k}_j$, les valeurs de $\overrightarrow{k}_j$ pour $j=5$ et 6 sont légèrement au-dessus de la droite et ceci d'autant moins que L est plus grand.

Nous n'avons pu trouver de justification statistique théorique pour expliquer ces propriétés.

Le problème de la forme du "jet" de particules émergentes a fait l'objet de nombreuses études : il était en effet tentant d'utiliser pour la réalisation de jets moléculaires l'effet directif que l'on pouvait s'attendre à observer à la sortie du cylindre ; de plus, on sait l'importance que joue la géométrie cylindrique dans les études sur l'évaporation de produits solides grâce à la technique dite de la "cellule de Knudsen".

P. CLAUSING (réf. 2 et 17) a étudié la distribution des directions des vecteurs vitesse des molécules émergentes et il a présenté le diagramme qui donne, pour un cylindre de longueur L , en coordonnées polaires, la proportion de particules directes ou inverses dont le vecteur vitesse fait un angle α avec l'axe du cylindre ; les calculs de P. CLAUSING ne s'appliquaient qu'à des cylindres courts ($L < 4$).

De tels calculs ont été repris depuis lors, pour des cylindres plus longs par B.B. DAYTON (19) et par d'autres auteurs (20,21); on trouvera dans un article de W. STECKELMACHER (22) et, pour la littérature soviétique, dans l'ouvrage de Y.N. LYUBITOV (23) une revue générale de ces divers travaux dont quelques résultats caractéristiques ont été rassemblés sur la figure 10-8 : on y voit un effet directif d'autant plus fort que le cylindre est plus long.

En pratique, chaque fois que des auteurs ont tenté de mettre en évidence expérimentalement cet effet directif, il s'est révélé être beaucoup plus faible que celui suggéré par les courbes de la figure 10-8.

Il est important de noter que ces courbes donnent la direction du vecteur vitesse des particules émergentes et ne tiennent pas compte de la position du point où elles ont quitté la paroi du cylindre pour sortir de celui-ci. Autrement dit, la mise en évidence expérimentale de cet effet nécessiterait en premier lieu que l'appareil d'observation soit situé à une distance de la sortie du cylindre grande par rapport aux dimensions de celui-ci. En pratique, cette condition est délicate à respecter et ne correspond pas à la configuration que l'on réaliserait si l'on employait un tel cylindre pour produire un jet moléculaire.

Etudier et, a fortiori, résoudre un tel problème ne figurait pas parmi les objectifs du présent travail ; il nous est toutefois paru intéressant (en particulier parce que cela pouvait être obtenu facilement à partir des résultats de nos calculs), de mesurer le nombre de particules qui, après être sorties du cylindre, franchiraient sans choc intermédiaire un trou circulaire en mince paroi (cf. fig. 10-9) de même rayon et même axe que le cylindre et situé à une distance z de la sortie de celui-ci dans le cas des particules directes (le rayon du cylindre étant toujours pris comme unité de longueur) : nous appellerons $t_L(z)$ la proportion de particules directes qui franchissent un tel trou.

Lorsque $L=0$, les particules émergentes directes obéissent à la loi du cosinus, et :

$$\vec{t}_0(z) = 1 - 0,5 z (\sqrt{z^2 + 4} - z)$$

Nos expériences numériques nous permettent d'obtenir directement la fonction $\vec{t}_L(z)$: les points représentatifs ainsi obtenus font l'objet de la figure 10-9 pour quelques valeurs de L ; on voit immédiatement que toutes ces fonctions sont très proches les unes des autres ainsi que de la fonction $\vec{t}_0(z)$ (tracée en trait plein sur la figure) ; l'effet directif ne commence à se faire sentir qu'à une grande distance z mais alors les valeurs correspondantes de $\vec{t}_L$ sont très faibles c'est à dire que l'intensité des jets moléculaires ainsi produits, serait très faible ; on peut par exemple remarquer que 15 % seulement des particules émergentes franchiront un trou en mince paroi situé, par rapport à la sortie du cylindre, à une distance égale au diamètre commun au cylindre et au trou et ceci quelle que soit la longueur du cylindre.

Nous pensons que ce fait, qui est souvent ignoré, est, parmi d'autres, à l'origine du désaccord apparent que nous avons signalé entre l'expérience et la théorie.

On trouvera également sur la figure 10-10, les courbes représentatives du rapport $\vec{t}_L(z)/\vec{t}_0(z)$; ce rapport permet en effet d'évaluer l'effet directif obtenu d'une façon plus sûre que la présentation traditionnelle de la figure 10-9 ; on y voit que l'effet directif n'est jamais considérable et que le rapport $\vec{t}_L(z)/\vec{t}_0(z)$ reste inférieur à $1/\phi$, c'est à dire que l'effet directif ne compense pas l'affaiblissement de l'intensité absolue dû au fait que ϕ est inférieur à 1.

Nous avons donné précédemment, sur les figures 10-4-a,b,c, les flux de molécules qui traversent un élément de surface perpendiculaire à l'axe, en un point de l'axe d'abscisse x , en provenant soit de l'amont $g^+(x)$, soit de l'aval $g^-(x)$.

On remarquera que nous avons prolongé les courbes $g^-(x)$ pour les valeurs négatives de x , c'est à dire dans l'espace libre situé en amont du réacteur. Par symétrie, nous avons prolongé la courbe $g^+(x)$, pour $x > L$, c'est à dire dans l'espace aval.

Il est intéressant de noter les ordres de grandeurs ainsi trouvés : pour $L=10$ par exemple, $g^-(x)=0,95 g_\infty$ dès que x est égal à -2 . Ceci nous permet d'apporter une condition quantitative de validité à l'hypothèse n° 4 que nous avons formulée au chapitre 6 : pour que l'enceinte située en amont du réacteur puisse être considérée comme "grande", c'est à dire ne soit pas perturbée par la présence même du réacteur, (à moins de 5 % près), il suffit que cette enceinte soit une sphère dont le rayon soit au moins égal à 5 fois le rayon du cylindre.

CHAPITRE 11

ETUDE D'UN REACTEUR CYLINDRIQUE REGULIER :

CAS D'UNE REACTION UNIQUE

RESUME

On présente les résultats fournis par les expériences numériques relatives à un réacteur cylindrique ouvert à ses deux extrémités sur des enceintes suffisamment vastes. On suppose que les particules qui se déplacent dans ce réacteur sont susceptibles de réagir au cours de chacun de leurs chocs à la paroi en donnant un ou plusieurs produits avec un rendement de choc unique et constant le long du cylindre.

On montre que ces résultats peuvent aussi être représentés avec une bonne précision par les formules approchées, obtenues au chapitre 8.

On montre enfin comment la connaissance des divers nombres de chocs permet de comprendre le fonctionnement du réacteur et peut, en outre, être utilisée pour calculer un rendement dans le cas de deux réactions consécutives.

Par l'adjectif "régulier", nous désignons un réacteur dans lequel les propriétés physico-chimiques de la paroi et, en particulier le rendement de choc, sont constantes d'un point à un autre.

Nous étudierons dans ce chapitre le cas d'un réacteur cylindrique à la paroi duquel peut se produire une réaction unique avec un rendement de choc b constant le long du cylindre ; cette réaction peut conduire à un ou plusieurs produits ; les réacteurs en régime de Knudsen obéissant à l'hypothèse 1 (sort indépendant de la nature chimique des particules), nous nous intéresserons à un seul des produits de la réaction puisque, ainsi que nous l'avons montré p. 6, le sort de chaque produit est statistiquement identique à celui des autres ; c'est dans ce sens qu'il faut comprendre l'expression "le produit" dans la suite de cet exposé.

RENDEMENTS $\bar{b}$ DU TRANSREACTEUR ET $\bar{b}$ DU RETROREACTEUR

Ces rendements ont été calculés par simulation sur des échantillons comportant en général 50 000 molécules pour diverses valeurs de L comprises entre 1 et 50, et de b comprises entre 1.10^{-3} et $2,5.10^{-1}$; la plupart de ces résultats ont été obtenus grâce au programme SIRC 7 ; toutefois, nous avons vu, p. 68, les limitations qui avaient été apportées à ce programme et qui entachent ses résultats d'une erreur systématique lorsque L est supérieur à 16 ; les résultats correspondant à des valeurs de L égales ou supérieures à 20 ont donc été obtenues grâce à des programmes écrits pour l'ordinateur 1130 et qui ne souffrent pas des mêmes restrictions.

Les résultats ainsi obtenus ont été rassemblés dans les tableaux 11-1 et 11-2.

TABLEAU 11-1									
Rendement du retroréacteur en X .									
$L \backslash b$	1.10^{-3}	$2,5.10^{-3}$	5.10^{-3}	10^{-2}	$2,5.10^{-2}$	5.10^{-2}	10^{-1}	2.10^{-1}	$2,5.10^{-1}$
1	0,18	0,39	0,82	1,74	4,1	8,0	15,0	28,2	34,8
2	0,23		1,14	2,31	5,8	10,4	19,7	35,5	42,1
3	0,27	0,70	1,40	3,03	6,9	13,3	23,9	40,9	47,5
4	0,35	0,94	1,80	3,59	8,41	15,4	27,4	44,4	51,3
5	0,41	1,10	2,10	4,16	9,7	17,5	30,0	47,7	54,2
6	0,42	1,17	2,39	4,58	10,8	19,2	32,2	49,9	56,2
8	0,56	1,49	2,99	5,77	13,0	22,7	35,8	52,6	59,1
10	0,70	1,75	3,53	7,08	14,8	24,9	38,1	54,7	60,6
16	0,996	2,47	4,92	9,61	19,2	29,3	42,3	58,0	63,3
20	1,20	3,03	6,03	11,0	21,1	31,0	43,7	59,2	64,2
25	1,54	3,71	7,01	12,3	22,4	32,3	45,0	59,7	65,0
30	1,88	4,28	7,85	13,4	23,6	33,5	46,0	60,6	65,8
40	2,40	5,31	9,27	15,0	25,0	34,7	46,8	60,8	65,9
50	2,86	6,00	10,1	15,9	25,7	35,4	47,3	61,4	66,2
théor.	6,13	8,56	13,21	18,18	27,31	35,55	48,05	61,81	66,67

TABLEAU 11-2
Rendement du transréacteur en %.

$\frac{b}{L}$	10^{-3}	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	10^{-1}	$2 \cdot 10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$
1	0,06	0,16	0,28	0,61	1,7	3,5	6,8	12,6	15,3
2	0,14		0,90	1,9	4,2	8,5	15,1	26,4	31,6
3	0,27	0,80	1,57	3,22	7,4	13,8	24,1	39,5	45,2
4	0,43	1,13	2,26	4,54	10,6	19,9	32,9	51,5	57,1
5	0,59	1,46	2,94	6,6	14,6	26,5	41,9	60,8	66,5
6	0,77	1,88	3,90	8,0	18,05	32,2	50,6	69,1	73,9
8	1,18	2,98	7,00	12,8	27,9	44,2	63,1	79,7	82,7
10	1,93	4,58	9,19	18,4	36,1	54,5	73,2	86,3	88,7
16	4,22	10,0	19,6	34,9	59,2	77,5	89,8	94,3	95,1
20	6,31	14,3	26,4	45,2	70,6	85,9	93,4	96,5	97,0
25	8,62	20,1	35,5	57,1	80,5	92,2	96,6	97,6	98,0
30	12,3	27,0	44,3	66,6	87,5	95,3	97,6	97,9	98,0
40	19,0	40,1	60,8	82,3	94,5	97,7	98,5	98,4	98,6
50	26,9	51,7	72,8	89,7	97,4	98,6	98,9	98,9	98,8

Il est intéressant de comparer ces résultats avec ceux qu'ont obtenu C.G. SMITH et G. LEWIN (réf. 12) : ces auteurs ont en effet étudié par la méthode de Monte-Carlo, la "conductance" d'un tube cylindrique sur les parois duquel les molécules sont susceptibles de s'adsorber ; il s'agit là d'un cas particulier de l'écoulement avec réaction dans lequel on néglige de s'intéresser au sort des particules après la réaction. Les résultats de ces auteurs sont donnés sous forme de courbes représentant les grandeurs $(1-\bar{B})\phi$ et $(1-\bar{B})(1-\phi)$ qui font l'objet de la fig. 11-1 sur laquelle nous avons également reporté certains des résultats que nous avons obtenus : on constate que l'accord est parfaitement satisfaisant.

Expressions approchées des rendements

Nous avons vu qu'il existe un certain nombre d'expressions théoriques ou semi-théoriques du rendement d'un réacteur :

1 - P. LE GOFF (réf. 1) a proposé la relation approchée :

$$B = \frac{v_i b}{1 + v_i b} \quad (11-1)$$

2 - Au chapitre 2, nous avons établi la relation générale et rigoureuse :

$$B = \frac{v_i b}{1 + v_p b} \quad (11-2)$$

3 - Nous avons montré, également au chapitre 2, que le rendement d'un tel réacteur peut être calculé lorsque l'on connaît les moments non centrés $\bar{v}_i^j$ de la distribution des nombres de chocs v_i relatifs aux particules inertes et que ce rendement est fourni par la formule (formule 2-4, p.15) :

$$B = - \sum_{j=1}^{j=\infty} \bar{v}_i^j \frac{\text{Log}^j (1-b)}{j} \quad (11-3)$$

Nos expériences numériques nous ont permis de connaître les valeurs des 6 premiers moments non centrés $\bar{v}_i^j$: elles font l'objet des tableaux 10-7 et 10-8. Nous avons vu (p.15) comment la connaissance des 6 premiers termes de la formule 11-3 permet de calculer avec une bonne approximation les rendements $\bar{B}$ et $\tilde{B}$ dans le cas particulier où $L=10$ et $b=5 \cdot 10^{-2}$; toutefois cet exemple nous a permis de mettre en évidence la nécessité de connaître les moments d'ordre élevé qui jouent dans ce calcul un rôle d'autant plus important que le rendement du réacteur est plus grand.

4 - Enfin, nous avons montré, au chapitre 8, comment la résolution de l'équation de CLAUSING généralisée 8-1, pouvait être menée à bien en approchant les fonctions $p(x)$ et $\bar{w}(x)$ qui y figurent par $e^{-(1+\alpha)x}$; nous avons ensuite montré, au chapitre 10, que, dans le cas des particules inertes, les solutions approchées ainsi obtenues, rendent compte des résultats expérimentaux de façon satisfaisante à condition de prendre $\alpha=0$. Nous avons vu, p. 55, que la même approximation permet de calculer $\bar{B}$ et $\tilde{B}$.

Comparaison avec les résultats des expériences numériques

Afin de comparer ces diverses formules à nos résultats expérimentaux, la figure 11-2 présente les valeurs des rendements $\bar{B}$ et $\tilde{B}$ en fonction de L pour une valeur de b : nous avons choisi à titre d'exemple $b=1 \cdot 10^{-2}$. On remarque que la formule de P. LE GOFF, 11-1, conduit à des valeurs trop fortes pour le rendement du retroréacteur et à des valeurs trop faibles pour le rendement du transréacteur ; ce fait s'explique aisément : nous savons que ces rendements sont fournis par la formule 11-2 et nous verrons dans la suite de cet exposé que le nombre de chocs subis par les produits de la réaction est :

$$\begin{array}{ll} \bar{v} > \bar{v}_i & \text{dans le cas du retroréacteur} \\ \bar{v} < \bar{v}_i & \text{dans le cas du transréacteur} \end{array}$$

On remarque en outre, sur cette figure 11-2, que la formule 11-3 rend parfaitement compte des résultats expérimentaux tant que L ne dépasse pas 20 ; la divergence qui apparaît lorsque L dépasse cette valeur s'explique également fort aisément : il n'est en effet alors plus possible de négliger dans la formule 11-3 les termes correspondant aux moments d'ordre supérieur à 6 ; la série 11-3 étant une série alternée, le calcul limité aux 6 premiers termes peut conduire à des valeurs extérieures à l'intervalle 0,1 et n'ayant par conséquent aucun sens physique ; c'est la raison pour laquelle les courbes correspondantes sont incomplètes.

Il est important de souligner que les moments $\bar{v}_i$ sont d'autant plus mal connus qu'ils sont d'ordre plus élevé ; on pourrait en effet penser que, s'il ne s'agissait que de calculer des rendements, la simulation directe de la réaction chimique serait à éviter : il serait préférable de consacrer le même temps de calcul à l'étude d'un très grand nombre de molécules inertes et au seul calcul des distributions de nombres de chocs v_i et des moments non centrés correspondants à partir desquels on pourrait ensuite calculer les rendements avec une bonne précision ; par suite du rôle important joué par les moments d'ordre élevé dans le cas des réacteurs longs, on voit qu'il n'est pas certain que l'on gagne ainsi en temps de calcul ; en toute hypothèse, nous verrons que la simulation directe nous apporte un très grand nombre de résultats supplémentaires qui, à eux seuls, justifient son emploi.

Il apparait enfin sur la figure 11-2 que les formules approchées obtenues au chapitre 8, conduisent à des résultats relativement satisfaisants, en particulier dans le cas du rétroreacteur : on se souvient que la même approximation donne pour la transparence des résultats inacceptables dès que L dépasse 6 ; au contraire, les valeurs obtenues pour les rendements restent acceptables à mieux que 10 % près pour toute valeur de L inférieure à 50 dans le cas du rétroreacteur et à 10 % près pour toute valeur de L inférieure à 20 dans le cas du transreacteur. Ce résultat heureux est dû à une compensation d'erreurs ; il est en effet obtenu en divisant par φ ou $1-\varphi$ les nombres $\bar{n}$ et $\bar{n}$ de réactifs non transformés (formules 8-12 et 8-13).

Remarques sur le comportement asymptotique des rendements $\bar{B}$ et $\bar{B}$ pour les très grandes valeurs de L

On voit sur la figure 11-2 que les deux rendements $\bar{B}$ et $\bar{B}$ tendent vers une limite par valeurs inférieures lorsque L croît indéfiniment ; l'étude attentive du tableau 11-2 montre que cette valeur limite est :

$$\bar{B}_{L \rightarrow \infty} = 1$$

dans le cas du transreacteur ; par contre, on peut voir sur le tableau 11-1 que la valeur :

$$\bar{B}_{L \rightarrow \infty}$$

correspondant au rétroreacteur est inférieure à 1.

Ce résultat est prévu par les formules approchées du chapitre 8 : si l'on fait tendre L vers l'infini dans les formules 8-12 et 8-13, on obtient :

$$\begin{aligned} \bar{B}_{L \rightarrow \infty} &= 1 \\ \bar{B}_{L \rightarrow \infty} &= \frac{2\sqrt{b}}{1 + \sqrt{b}} \end{aligned} \quad (11-4)$$

La variation de ce rendement limite du retroréacteur en fonction du rendement de choc élémentaire b , fait l'objet de la figure 11-3. On trouvera en outre sur la figure 11-4 les courbes représentant, en fonction de L , la variation du rapport :

$$\frac{\text{rendement expérimental } \tilde{b}}{\text{rendement limite théorique } \tilde{b}}$$

pour les diverses valeurs de b que nous avons étudiées : l'examen de cette figure permet de penser que la formule 11-4 représente fort correctement le comportement asymptotique de $\tilde{b}$.

L'existence d'une telle limite inférieure à l'unité a des conséquences importantes dans divers domaines :

- lorsque la surface interne d'un pore présente une microporosité, le rendement apparent de la surface du pore, tout en étant supérieure au rendement vrai b , n'est pas égal à l'unité ; ce fait avait déjà été mis en évidence par P. LE GOFF (réf. 11) qui utilisait le traitement approché de A. WHEELER ;

- en technique du vide, un piège en forme de doigt de gant ne condense toutes les particules qui y pénètrent que si le rendement élémentaire de condensation de ces particules est lui-même égal à l'unité.

L'existence d'une limite inférieure à l'unité pour le rendement du retroréacteur, se comprend aisément si l'on considère un réacteur de longueur L et un réacteur de longueur $L+\Delta L$. En effet, les molécules directes du réacteur de longueur $L+\Delta L$ constituent une fraction des molécules directes du réacteur de longueur L et celles qui n'avaient pas été transformées dans le réacteur de longueur L ont des chances supplémentaires d'être transformées dans le réacteur le plus long : le rendement du réacteur direct peut donc croître avec la longueur du réacteur jusqu'à atteindre la valeur 1. Au contraire, toutes les particules inverses du réacteur de longueur L sont aussi des particules inverses du réacteur de longueur $L+\Delta L$ dans lequel elles subissent le même sort : ces particules ne pénètrent en effet pas dans la fraction ΔL ajoutée (sinon elles seraient considérées comme directes dans le réacteur de longueur L) ; toutes les particules qui sortent non transformées du retroréacteur de longueur L sortent donc du retroréacteur de longueur $L+\Delta L$ sans avoir subi non plus, de transformation.

L'existence de ce nombre irréductible de particules non transformées, entraîne que le rendement du retroréacteur ne puisse être égal à 1 que si le rendement de choc élémentaire est lui-même égal à l'unité.

Il faut enfin remarquer que le rendement limite $\tilde{b}_{L \rightarrow \infty}$ ne peut être atteint que pour des réacteurs très longs à moins que le rendement de choc ne soit particulièrement élevé : lorsque b est inférieur à 10^{-2} , un réacteur de longueur 50 ne permet pas encore d'atteindre 90 % du rendement limite.

D'un point de vue pratique, il peut apparaître que la quantité absolue de produits formée est plus importante que le rendement du réacteur :

- s'il s'agit d'étudier, au moyen d'un spectromètre de masse par exemple, le rendement d'une réaction c'est la quantité $\vec{Q} = \vec{B}\varphi$ qui limitera la sensibilité de la méthode ;

- si l'on s'intéresse à un piège en forme de doigt de gant, $(1-\varphi)(1-\vec{B})$ représente la proportion des particules entrant dans le piège et qui retournent dans l'enceinte sans être condensées.

Nous avons donc calculé les grandeurs :

$$\vec{Q} = \vec{B}\varphi \quad \text{et} \quad \vec{Q} = (1-\varphi)\vec{B}$$

qui représentent le rapport des quantités de produits formés dans le trans- et dans le retroréacteur à la quantité totale de réactifs entrant. Ces grandeurs, telles qu'elles ont été calculées à partir des résultats de nos expériences numériques, font l'objet de la figure 11-5.

La figure 11-5-a relative au retroréacteur n'appelle guère de commentaire : en effet dès que L dépasse 20, $\vec{Q}$ est égal à $\vec{B}$, à 10 % près ; $\vec{Q}$ tend donc vers une valeur limite égale à $\vec{B}_{L \rightarrow \infty}$.

Il est par contre très important de remarquer, sur la figure 11-5-b, relative au transréacteur, que, pour chaque valeur de b, il existe une longueur optimale de réacteur pour laquelle $\vec{Q}$ atteint une valeur maximale. La variation de cette quantité optimale avec la longueur optimale, fait l'objet de la figure 11-6 qui permet de prévoir les valeurs optimales relatives à un rendement b donné.

On a également porté sur la figure 11-5-b la courbe représentant la transparence φ en fonction de L : cette courbe est une asymptote commune aux courbes représentant $\vec{Q}$ en fonction de L.

On se souvient enfin que la résolution approchée de l'équation de CLAUSING généralisée permet de calculer la transparence φ et les rendements, donc les grandeurs $\vec{Q}$ et $\vec{Q}$. C'est ainsi qu'on trouvera sur la figure 11-5-b les valeurs de $\vec{Q}$ auxquelles conduit cette résolution approchée ; on remarquera que l'accord entre ces résultats théoriques et nos résultats expérimentaux est relativement bon surtout lorsque L est faible. Il ne faut cependant pas oublier que cette résolution approchée conduit pour la transparence φ à l'expression 10-5 dont nous avons vu (tableau 10-2) qu'elle sous estime φ et ceci d'autant plus que L est plus grand ; il n'est donc pas étonnant que cette méthode conduise à des valeurs trop faibles de $\vec{Q}$ ainsi qu'on peut le vérifier sur la figure 11-5-b.

Le modèle de réacteur que nous étudions dans le présent travail est certainement très idéalisé par rapport à certains types de réacteurs qui se présentent dans la pratique courante. Nous avons en particulier supposé que l'existence d'une enceinte amont est sans influence sur le fonctionnement du réacteur.

Parmi les multiples types de réacteurs réels, on peut imaginer les deux types extrêmes suivants :

- le réacteur avec balayage parfait des orifices d'entrée et de sortie (fig. 11-7) ; ce cas représente assez bien celui des pores percés dans les "barrières de diffusion" ;

- le réacteur "en ligne" dans un écoulement : le tube cylindrique n'est alors qu'un élément d'une ligne de pompage unique dans laquelle le gaz s'écoule d'un réservoir placé en amont jusqu'à une pompe située en aval.

Si notre modèle représente assez bien le premier de ces deux types de réacteurs, il peut se révéler assez éloigné de la réalité pour le deuxième type :

- si le préréacteur (fig. 11-8) est lui-même un élément de cylindre qui prolonge le réacteur vers l'amont, l'hypothèse 4 (p. 38) d'un écoulement isotrope à travers l'entrée du réacteur n'est plus respectée ;

- si la forme géométrique du préréacteur est telle que l'hypothèse 4 soit satisfaite (cas d'une forme approximativement sphérique) une difficulté subsiste : des produits de la réaction reviennent en effet vers l'amont et rentrent dans le préréacteur puisque le rendement $\bar{B}$ n'est pas nul ; ces produits vont donc s'accumuler dans le préréacteur et, en régime stationnaire, leur concentration peut y être comparable à celle des réactifs.

Cette dernière considération nous amène donc à juxtaposer au bilan des N réactifs que nous avons établi au chapitre 1 (tableau 1-1) le bilan des N_p produits dont l'entrée dans le réacteur accompagne celle des N réactifs et dont $N_{p\phi}$ ressortent par S ; la définition du rendement $\bar{B}$ du transréacteur se rapportait seulement aux N réactifs entrant : il nous faut donc définir le rendement global observable B comme le rapport du nombre de produits sortant par S au nombre total de particules sortant par S et ceci quelle que soit la nature des particules entrant dans le réacteur par E ; ce rapport est en effet celui qu'un observateur peut mesurer à l'aide d'un instrument placé au voisinage de la surface S .

En d'autres termes, ce rendement B est la probabilité qu'une particule qui sort par S ait subi la transformation chimique au cours de l'un de ses séjours dans le réacteur (et non plus seulement au cours de son dernier séjour).

Un cas général englobant les cas particuliers précédents est le réacteur avec pompage annexe du préréacteur (fig. 11-9). En effet, il peut être intéressant de ménager dans le préréacteur un dispositif de pompage annexe destiné à réduire la concentration des produits qui s'y trouvent. Désignons par α le rapport de la section efficace de pompage annexe à la section efficace de pompage du préréacteur à travers le réacteur : en d'autres termes, si l'on considère une molécule qui se trouve dans le préréacteur, la probabilité qu'elle quitte le préréacteur par le pompage annexe est α fois la probabilité de le quitter en passant par le réacteur. Supposons que N réactifs pénètrent dans le réacteur accompagnés de N_p produits : par définition de φ et des rendements $\vec{B}$ et $\overleftarrow{B}$, le nombre des produits qui sortent par S est $N\varphi\vec{B} + N_p\varphi$ et le nombre total des particules qui sortent par S est $(N+N_p)\varphi$; le rendement global est donc :

$$B_\alpha = \frac{N\vec{B} + N_p}{N + N_p}$$

Par définition de α la sortie de $(N+N_p)\varphi$ particules par S est accompagnée de la sortie de $(N+N_p)\alpha\varphi$ particules par le pompage annexe. En régime stationnaire, le nombre de produits qui retournent dans le préréacteur doit être égal au nombre de produits qui le quittent, c'est à dire :

$$\begin{aligned} N(1-\varphi)\overleftarrow{B} &= N_p\varphi + N_p\varphi\alpha \\ \frac{N_p}{N} &= \frac{(1-\varphi)\overleftarrow{B}}{(1+\alpha)\varphi} \\ B_\alpha &= \frac{(1+\alpha)\varphi\overleftarrow{B} + (1-\varphi)\overleftarrow{B}}{(1+\alpha)\varphi + (1-\varphi)\overleftarrow{B}} \end{aligned} \quad (11-5)$$

On voit que B_α est une fonction monotone décroissante de α et on vérifie que B_α tend vers $\vec{B}$ lorsque $\alpha \rightarrow \infty$ c'est à dire lorsque le pompage annexe du préréacteur est fait avec une vitesse infiniment grande par rapport à la conductance du réacteur (cas du balayage parfait).

Inversement, dans le cas le plus courant où il n'y a pas de pompage annexe, le rendement global prend sa valeur maximale :

$$B = \frac{\overleftarrow{B} + \frac{1-\varphi}{\varphi}\overleftarrow{B}}{1 + \frac{1-\varphi}{\varphi}\overleftarrow{B}} \quad (11-6)$$

Les valeurs de ce rendement global maximal ont été calculées à partir des couples de valeur de $\vec{B}$ et $\overleftarrow{B}$ des tableaux 11-1 et 11-2 et font l'objet du tableau 11-3.

Lorsque $b \rightarrow 1$, alors $\vec{B} \rightarrow (1-P(0))$ et $\overleftarrow{B} \rightarrow 1$, si $P(0)$ désigne la probabilité pour une molécule qui sort du cylindre par S d'en sortir sans avoir subi de choc ; il en résulte que :

$$B_{b \rightarrow 1} \rightarrow 1 - \varphi P(0)$$

TABLEAU 11-3
Rendement global maximal en X.

$\frac{b}{L}$	10^{-3}	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	10^{-1}	$2 \cdot 10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$
1	0,15	0,35	0,68	1,46	3,6	7,1	13,1	23,1	27,7
2	0,36			3,96		16,5	28,3	44,8	51,3
3	0,64	1,76	3,45	7,14	15,4	27,1	43,0	61,4	67,1
4	1,07	2,80	5,38	10,4	22,5	35,6	55,1	73,2	77,9
5	1,50	3,85	7,32	14,6	29,8	47,3	65,3	81,0	85,0
6	1,87	4,84	9,64	18,0	36,3	55,0	73,3	86,7	89,6
8	3,07	7,73	15,7	27,4	50,1	68,8	83,6	92,8	94,3
10	4,76	11,2	21,0	37,4	60,6	78,0	89,8	95,9	96,8
16	10,2	22,8	39,4	60,4	82,1	92,4	97,3	98,8	99,1
20	14,8	31,4	50,8	71,1	89,2	96,0	98,6	99,4	99,5
25	21,2	42,1	62,5	80,9	94,1	98,2	99,4	99,7	99,7
30	28,6	52,0	71,6	87,4	96,8	99,1	99,6	99,8	99,8
40	41,7	67,7	84,4	94,8	98,9	99,7	99,8	99,9	99,9
50	53,6	78,2	91,0	97,5	99,6	99,8	99,9	99,9	99,9

et que, par conséquent, les courbes B vs b à L constant sont asymptotes à une droite horizontale d'ordonnée inférieure à 1 alors que les courbes B vs L à b constant sont asymptotes à la droite B = 1.

Lorsque, au contraire, b est faible, nous pouvons écrire :

$$\vec{B} \sim \vec{v}_i b \quad \text{et} \quad \vec{B} \sim \vec{v}_i b$$

et en remplaçant $\vec{v}_i(1-\varphi) + \vec{v}_i \varphi$ par L, on voit que :

$$B_{b \rightarrow 0} \sim \frac{L b}{\varphi}$$

En particulier, si l'on remplace alors φ par $1/(1+0,43L)$ formule dont nous avons vu p. 70 qu'elle est une bonne approximation de φ , on voit que la surface $B=f(b,L)$ est, à l'origine, osculatrice à la surface $B=(1+0,43L)Lb$ dont les intersections par un plan $b=\text{constante}$ sont des paraboles et dont les intersections par un plan $L=\text{constante}$ sont des droites.

Les schémas de la figure 11-10 résument ces propriétés de la surface $B=f(b,L)$.

CONCENTRATION EN PRODUITS DANS LE PREREACTIONNEUR

Lors du calcul de B_α , nous avons démontré que :

$$\frac{N_p}{N} = \frac{(1-\varphi) \overset{\leftarrow}{B}}{1+\alpha}$$

où N_p désigne le nombre de produits qui accompagnent N réactifs lors de leur entrée dans le réacteur en régime stationnaire : ce rapport est égal à :

$$\frac{C_\alpha}{1+C_\alpha}$$

si l'on désigne par C_α la concentration des produits dans le préréacteur ; par conséquent :

$$C_\alpha = \frac{\overset{\leftarrow}{B}}{\overset{\leftarrow}{B} + \frac{1+\alpha}{1-\varphi}} \quad (11-7)$$

Comme B_α , C_α est une fonction monotone décroissante de α et tend vers 0 lorsque α croît indéfiniment ; lorsque $\alpha=0$, C_α prend sa valeur maximale :

$$C = \frac{\overset{\leftarrow}{B}}{\overset{\leftarrow}{B} + \frac{1}{1-\varphi}} \quad (11-8)$$

On trouvera, sur la figure 11-11, les courbes représentant la variation de cette concentration maximale C avec L , à b constant.

Lorsque $b \rightarrow 1$, alors $\overset{\leftarrow}{B} \rightarrow 1$ et $C_{b \rightarrow 1} \rightarrow \frac{1-\varphi}{2-\varphi}$

Lorsque $L \rightarrow \infty$, on sait que $\overset{\leftarrow}{B} \rightarrow \frac{2\sqrt{b}}{1+\sqrt{b}}$ et, par conséquent :

$$C_{L \rightarrow \infty} \rightarrow \frac{2\sqrt{b}}{1+3\sqrt{b}}$$

Les valeurs limite $C_{b \rightarrow 1}$ et $C_{L \rightarrow \infty}$ font l'objet du tableau 11-4.

TABLEAU 11-4

Valeurs limites de la concentration dans le préréacteur (en %)

1) Valeurs limites $C_{b \rightarrow 1}$

L	1	2	3	4	5	6	7	8
$C_{b \rightarrow 1}$	25,0	32,7	37,0	39,2	,9	42,0	42,3	43,6
L	10	16	20	25				
$C_{b \rightarrow 1}$	44,7	46,5	47,1	47,5				

2) Valeurs limites $C_{L \rightarrow \infty}$

b	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$2 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$			
$C_{L \rightarrow \infty}$	4,08	5,78	7,89	8,70	11,7			
b	10^{-2}	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	10^{-1}	$2 \cdot 10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$	1	
$C_{L \rightarrow \infty}$	15,4	20,6	26,8	32,4	38,2	40	50	

Nous avons étudié, au chapitre 10, pour des particules réactives, la proportion d'entre elles qui, après leur sortie du cylindre, franchissent sans choc intermédiaire un trou de mêmes axe et diamètre que le cylindre et situé à la distance z de la surface de sortie considérée.

Nous avons prolongé cette étude dans le cas de particules réactives en mesurant comment les particules qui franchissent un tel trou se répartissent entre produits et réactifs non transformés : en d'autres termes, quel serait le rendement observé en recueillant toutes les particules qui franchissent un tel trou.

Ceci nous amène à définir deux rendements $\vec{B}_L(z)$ et $\overleftarrow{B}_L(z)$ suivant que l'on s'intéresse au retro ou au transréacteur. Ces rendements sont respectivement égaux à $\vec{B}$ et $\overleftarrow{B}$ lorsque $z=0$.

On trouvera sur la figure 11-12 les résultats que nous avons obtenus dans le cas du rendement $\vec{B}_L(z)$ relatif au transréacteur. Il apparaît immédiatement que ces résultats sont beaucoup plus dispersés que ceux qui correspondent à la transparence $\vec{t}_L(z)$: l'échantillon qui sert à déterminer $\vec{B}_L(z)$ est en effet toujours plus petit que celui qui sert à déterminer la transparence correspondante ; il ne serait donc pas raisonnable de vouloir tirer de ces courbes autre chose que des indications qualitatives.

On voit que $\vec{B}_L(z)$ est une fonction décroissante de z tant que z reste de l'ordre de grandeur de L ; cette décroissance est d'autant plus importante que b et L sont faibles : c'est ainsi que pour $b=5 \cdot 10^{-5}$ et $L=2$, $\vec{B}(5)$ est inférieure à $0,5 \vec{B}(0)$.

Nous avons constaté un effet analogue, quoique moins prononcé, pour $\overleftarrow{B}_L(z)$ qui est une fonction croissante de z et ceci d'autant plus que b et L sont faibles ; toutefois l'intérêt pratique de cette dernière grandeur ne paraît pas évident.

DENSITE DE CHOCS DES REACTIFS SUR LA PAROI DU CYLINDRE

Cette grandeur, que nous appelons densité de chocs actifs (ch. 3, p. 23) et que nous représentons par le symbole $\gamma(x)$ a été déterminée, lors de nos expériences numériques, en opérant de la même façon que pour la densité de chocs $g(x)$ (voir p. 70). Pour chaque couronne d'épaisseur ξ comprise entre les abscisses x et $x+\xi$ nous avons donc déterminé :

$$n(x) = \int_x^{x+\xi} 2\pi \gamma(x) dx \simeq 2\pi \xi \gamma\left(x + \frac{\xi}{2}\right)$$

On trouvera, sur la figure 11-13, les points représentant le rapport $n(x)/n(0)$ en fonction de x/L pour diverses valeurs de la longueur L et du rendement de choc b .

Il apparaît immédiatement que, contrairement à $g(x)$, $\gamma(x)$ n'est en général pas une fonction linéaire de x : on ne retrouve en effet une relation linéaire que lorsque b est suffisamment faible pour que l'effet de la réaction chimique ne se fasse plus sentir et que $\gamma(x)$ devienne sensiblement égal à $g(x)$.

Il est intéressant de comparer ces résultats à ceux que nous a fourni la résolution approchée de l'équation de CLAUSING généralisée (formule 8-11, p. 55) : nous avons donc recalculé, à partir de la formule 8-11*, les rapports $n(x)/n(0)$ et ceux-ci font l'objet des courbes de la figure 11-13.

On voit que l'accord entre les courbes "théoriques" et les points expérimentaux de cette figure est en général fort satisfaisant ; des écarts notables n'apparaissent en effet que lorsque L dépasse 10. Ce résultat est à rapprocher de celui que nous avons obtenu pour les quantités totales de produits formées : nous avons vu p. 93 (voir fig. 11-5-b) que la résolution approchée conduit à des valeurs satisfaisantes de Q tant que L reste inférieur à 10.

CONCENTRATION DES PRODUITS LE LONG DU REACTEUR

Nous avons examiné également la densité de chocs subis par le cylindre de la part des produits de la réaction : il nous a paru intéressant d'exprimer ces résultats sous la forme d'un titre molaire égal au rapport du nombre de chocs subis par un élément de surface dS de la part des produits au nombre total de chocs $g(x)dS$ subis par le même élément de la part de toutes les particules (ceci en supposant toujours égal à 1 le coefficient stoechiométrique de la réaction étudiée).

De façon analogue à ce que nous avons fait pour $g(x)$, nous avons défini trois grandeurs : $\bar{c}(x)$ pour les molécules inverses, $\bar{c}(x)$ pour les molécules directes et une concentration totale $c(x)$ qui ne tient pas compte du sort ultérieur de la particule considérée.

On trouvera sur la figure 11-14, quelques courbes représentant ces trois grandeurs en fonction de x pour diverses valeurs de b et de L .

NOMBRES DE CHOCS

Rappelons que nous avons défini, au chapitre 1 (cf. tableau 1-2), les divers nombres de chocs suivants :

v_a subis par le réactif au moment où la réaction se produit (réaction comprise) ;

v_p subis par le produit après la réaction ;

* Conformément aux résultats du chapitre 10, nous avons, dans cette formule, affecté la valeur 0 au paramètre α .

v_s subis par les réactifs qui sortent non transformés.

Comme nous l'avions fait pour les nombres de chocs v_i subis par des particules inertes, nous avons calculé lors de nos expériences numériques les valeurs des nombres moyens de chocs ainsi définis ainsi que celles des moments non centrés d'ordre 2 à 6 des distributions correspondantes ; nous avons en outre calculé les histogrammes de ces diverses distributions.

Chocs subis au moment de la réaction

Nous avons vu au chapitre 2 (formule 2-8, p. 18) que :

$$b \bar{v}_a = 1 - \frac{b(1-b)}{B} \frac{dB}{db} \quad (11-9)$$

On trouvera donc sur la figure 11-15 les variations du produit $b \bar{v}_a$ en fonction de L , pour diverses valeurs de b . La formule permet de prévoir que le produit $b \bar{v}_a$ tend vers 1 lorsque dB/db tend vers 0, ce qui se produit lorsque $L \rightarrow \infty$ pour les transréacteurs ; on vérifie ce fait sur la figure 11-15 pour les valeurs de b supérieur à $5 \cdot 10^{-2}$; si l'on se reporte à la figure 11-4-b, on y voit que lorsque b est inférieur à $5 \cdot 10^{-2}$, le rendement $\bar{B}$ tend très lentement vers 1 et que cette limite n'est pas encore atteinte lorsque $L=50$: il est donc naturel que, dans ces conditions, la limite $b \bar{v}_a$ ne soit pas atteinte non plus.

Dans le cas du retroréacteur, nous savons que, lorsque $L \rightarrow \infty$ le rendement $\bar{B}$ tend vers une limite inférieure à 1, et donnée par l'expression 11-4 ; on calcule alors :

$$b \bar{v}_{a, L \rightarrow \infty} = \frac{1 + \sqrt{b}}{2} \quad (11-10)$$

On voit sur la figure 11-15-a, que cette valeur asymptotique n'est atteinte que pour $b=2,5 \cdot 10^{-1}$ mais que l'expression 10-10 fournit pour $b \bar{v}_a$ une valeur asymptotique qui peut être considérée comme vraisemblable lorsque b est plus grand que $5 \cdot 10^{-2}$; ce comportement s'explique lui aussi par la lenteur avec laquelle $\bar{B}$ tend vers sa valeur limite (fig. 11-4-a).

Chocs subis par les produits de la réaction

Nous avons tracé, sur la figure 11-16, les courbes représentant les variations de $\bar{v}_p$ et de $\bar{v}_i$, en fonction de L pour diverses valeurs de b . A titre de comparaison, nous avons tracé sur la même figure les courbes représentant les variations de $\bar{v}_i$ et de $\bar{v}_i$ en fonction de L .

On remarque que, contrairement à ce qui se produisait pour les nombres $\bar{v}_a$, les variations des nombres $\bar{v}_p$ et $\bar{v}_i$ présentent de très fortes similitudes ; cette similitude est d'autant plus grande que b est voisin de 1 puisque, à la limite, lorsque $b=1$ alors $\bar{v}_p$ tend vers $\bar{v}_i=1$ pour les grandes valeurs de L .

On vérifie sur cette figure 11-16 ce que nous avons annoncé
 p. 90 : $\overleftarrow{v}_p > \overrightarrow{v}_i$ et $\overrightarrow{v}_p < \overrightarrow{v}_i$, ce qui explique que la formule :

$$B = \frac{\overrightarrow{v}_i b}{1 + \overrightarrow{v}_i b}$$

conduise à des résultats trop faibles pour $\overleftarrow{B}$ et trop forts pour $\overrightarrow{B}$.

Nous verrons, à la fin du présent chapitre, comment la connaissance des nombres $\overrightarrow{v}_p$ et des moments non centrés des distributions correspondantes permet de calculer le comportement d'un réacteur dans lequel se produisent non plus une mais deux réactions chimiques consécutives.

Chocs subis par les réactifs non transformés

Comme dans le cas des produits, nous avons tracé sur la figure 11-17, les courbes représentant, en fonction de L, les nombres moyens $\overrightarrow{v}_s$ et $\overleftarrow{v}_s$.

Rappelons que nous avons démontré au chapitre 2 (formule 2-10, p. 19) que :

$$\overleftarrow{v}_s = \frac{1-b}{1-B} \frac{dB}{db} \quad (11-11)$$

On sait que, lorsque b est faible, alors $B = \overrightarrow{v}_i b$; la formule 11-11 s'écrit alors :

$$\overleftarrow{v}_s = \overrightarrow{v}_i$$

Ce résultat, que l'on vérifie sur les courbes de la figure 11-17, s'explique aisément : lorsque b est suffisamment faible, le nombre de particules qui réagissent est lui-même faible ; la population constituée par les particules non transformées est alors pratiquement identique à celle constituée par l'ensemble des particules.

Nous avons vu que, lorsque $L \rightarrow \infty$, le rendement du retroréacteur tend vers une limite inférieure à 1. Si l'on introduit cette expression de $\overleftarrow{B}_{L \rightarrow \infty}$ dans l'équation 11-11, celle-ci s'écrit :

$$\overleftarrow{v}_{s, L \rightarrow \infty} = \frac{1}{\sqrt{b}}$$

On vérifie sur la figure 11-17-a que dans ces conditions $\overleftarrow{v}_s$ tend vers une valeur limite ; on trouvera sur le tableau 11-5 les valeurs de $\overleftarrow{v}_s$ et du produit $\overleftarrow{v}_s \sqrt{b}$ correspondant à $L=50$: on y voit que, dans ces conditions, la formule 11-11 est respectée à mieux que 6 % près.

Distribution des nombres de chocs

Nos expériences numériques nous ont fourni non seulement les valeurs moyennes des nombres de chocs $\overrightarrow{v}_a$, $\overrightarrow{v}_p$, $\overrightarrow{v}_s$, mais également les distributions correspondantes : il s'agit des probabilités $P(v_x)$ pour qu'une certaine particule aie subi v_x chocs (le symbole x remplace ici l'une des quatre lettres a, p, s ou i). Il est évidemment impossible de résumer dans

TABLEAU 11-5

Valeurs limites de $\overleftarrow{v}_s$ lorsque $L \rightarrow \infty$.

b	$\overleftarrow{v}_s, L=50$	$\overleftarrow{v}_s \sqrt{b}$
$2,5 \cdot 10^{-3}$	20,2	1,01
$5 \cdot 10^{-3}$	14,4	1,018
10^{-2}	10,6	1,06
$2,5 \cdot 10^{-2}$	6,6	1,044
$5 \cdot 10^{-2}$	4,6	1,029
10^{-1}	3,25	1,028
$2,5 \cdot 10^{-1}$	2,0	1,00

le cadre du présent mémoire une telle masse d'information.

A titre d'exemple, on trouvera sur la figure 11-18, les courbes représentatives de ces fonctions $P(v)$ pour deux réacteurs particuliers ; nous avons choisi, pour la même valeur de b , un transréacteur et un retroréacteur ayant approximativement le même rendement B : pour $b=0,25$, le rendement du transréacteur de longueur 5 est $\bar{B}=66,5\%$ et celui du retroréacteur de longueur 30 vaut $\bar{B}=65,8\%$.

On voit, sur cette figure, que la distribution des nombres de chocs subis au moment de la réaction, $P(v_a)$ est sensiblement la même pour les deux réacteurs ; le même résultat peut être observé pour la distribution des nombres v_s subis par les particules non transformées. Ces deux distributions dépendent en effet essentiellement de b . Au contraire, la distribution des nombres v_p , subis par les produits, est très différente d'un réacteur à l'autre, et il existe une "queue" dans la distribution des nombres v_p : 25,5 % des produits subissent plus de 25 chocs dans le retroréacteur au lieu de 1,37 % seulement dans le transréacteur.

Cette constatation permet de comprendre le résultat paradoxal suivant : les deux réacteurs ont le même rendement alors que les particules subissent en moyenne trois fois moins de chocs dans le transréacteur que dans le retroréacteur : $\overleftarrow{v}_1 = 6,65$ et $\overleftarrow{v}_1 = 20,6$. On voit sur la figure 11-18 que cette différence est due au grand nombre de particules qui subissent des nombres de chocs élevés dans le retroréacteur : ceci se traduit par une augmentation du nombre moyen de chocs subis par les produits et n'a par conséquent aucune influence sur le rendement.

La même remarque pourrait être faite pour d'autres valeurs de b et, en particulier, lorsque b est faible : par exemple, pour $b=10^{-3}$, le transréacteur de longueur 12 ($\vec{v}_1=27,8$) a un rendement de 2,8 % alors que le retroréacteur de longueur 40 ($\vec{v}_1=27$) a un rendement égal à 2,4 %, bien que les distributions des nombres de chocs soient différentes.

Remarque sur le cas de deux réactions consécutives

Supposons que dans un réacteur cylindrique tel que celui que nous avons étudié jusqu'à présent, les produits issus d'une première réaction, de rendement de choc b_1 , soient susceptibles de subir une seconde réaction, de rendement de choc b_2 . Les nombres de chocs v_p relatifs à la première réaction jouent par rapport à la seconde réaction le rôle que jouaient jusqu'à présent les nombres de chocs v_i . La connaissance des moments non centrés de la distribution des nombres de chocs v_p , permet alors, par application de la formule 2-4, de calculer le rendement d'un tel réacteur par rapport aux produits finaux des deux réactions consécutives.

A titre d'exemple, la figure 11-19 représente les variations de ce rendement B_2 avec le rendement de choc b_2 , pour deux valeurs du rendement b_1 et pour diverses valeurs de L .

Un tel enchaînement de réactions se produit en particulier lors de l'étude des radicaux libres formés au cours de l'acte primaire des réactions hétérogènes (réf. 7, 10, 26) : on recherchera alors le réacteur qui fournit la quantité maximale de produits intermédiaires pour une même quantité de réactifs pénétrant dans le réacteur.

Nous avons donc calculé, dans le cas du transréacteur la quantité $\vec{Q}_1 = \vec{\varphi} \vec{B}_1(1-\vec{B}_2)$ qui représente le rapport de la quantité de produits intermédiaires sortant du transréacteur à la quantité totale de réactifs entrant. Cette grandeur fait l'objet de la figure 11-20 qui représente ses variations en fonction de L pour diverses valeurs des rendements de chocs b_1 et b_2 . Lorsque le rendement de choc b_2 est nul, on retrouve naturellement les courbes de la figure 11-5.

On voit que, pour chaque couple des valeurs de b_1 et b_2 , il existe un réacteur optimal dont la longueur est d'autant plus petite que le rendement de choc b_2 est plus élevé.

CONCLUSION

I

Depuis ELTENTON (réf. 24), de nombreux auteurs (cf. par exemple réf. 26) ont utilisé l'association d'un réacteur en régime de KNUDSEN et d'un spectromètre de masse pour la détection des radicaux libres et l'évaluation des rendements de choc de réactions hétérogènes : pyrolyse de produits organiques, recombinaison de radicaux libres, etc... Les résultats que nous avons exposés ici permettent de préciser les conditions d'emploi d'une telle association et de calculer à partir des rendements observés grâce au spectromètre de masse les rendements de choc recherchés.

L'influence du retroréacteur, qui peut devenir considérable lorsque b et L sont relativement grands n'était pas soupçonnée. C'est par elle que A. CASSUTO (réf. 7) a pu interpréter l'existence d'un maximum de la concentration des radicaux méthyl résultant de la décomposition du mercure-diméthyle lorsque la température du réacteur augmente ; ce phénomène avait été observé par LANGER, HIPPLE et STEVENSON (réf. 25) qui, faute de mieux, l'attribuaient à l'apparition d'un nouveau mécanisme de décomposition aux températures élevées.

Nous avons vu que la connaissance des nombres de chocs v_p subis par les produits, permet de calculer le comportement d'un réacteur lorsque les produits d'une réaction sont susceptibles de subir, à leur tour, une seconde transformation.

Nous avons enfin montré que, lorsqu'on à affaire à des rendements de choc relativement grands (de l'ordre de $5 \cdot 10^{-2}$), il peut être plus intéressant de mesurer la concentration des produits dans le pré-réacteur plutôt qu'à la sortie du réacteur. Cette méthode aurait, en outre, l'avantage d'éliminer les difficultés d'interprétation dues à l'inégale répartition des produits dans le jet qui sort du réacteur.

Ce problème de la répartition des produits dans le jet est fort important pour l'interprétation des résultats obtenus par la méthode de la cellule de KNUDSEN pour l'étude de la vaporisation à haute température des substances peu volatiles. Le problème n'a pas échappé à l'atten-

tion des investigateurs dont nous avons signalé les nombreux résultats relatifs aux particules inertes issues d'une telle cellule. Toutefois, seul à notre connaissance, J.W. WARD et coll. (réf. 44) à l'occasion d'une série de publications récentes, ont abordé entre autres, l'étude de l'influence du coefficient de condensation de la vapeur étudiée sur la forme du jet issu de la cellule ; aucune étude théorique ne s'est encore attachée à la ségrégation des produits qui intervient lorsque la vapeur étudiée comporte diverses espèces moléculaires. Une telle ségrégation a cependant été mise en évidence expérimentalement : R.T. GRIMLEY et D.W. MUENOW (réf. 29) ont en effet étudié la distribution des vecteurs vitesse des diverses particules résultant de la vaporisation du chlorure de potassium dans une cellule de KNUDSEN ; ils ont montré que cette distribution n'est pas la même suivant que l'on s'intéresse à KCl ou à K_2Cl_2 ; sans pouvoir comparer quantitativement de tels résultats aux nôtres, il semble que l'effet directif préférentiel observé pour K_2Cl_2 pourrait s'interpréter en supposant que K_2Cl_2 est le produit primaire de la vaporisation et que KCl résulte de sa décomposition ultérieure.

Nous avons vu comment en assimilant le rendement de choc à une probabilité de condensation, il est possible d'utiliser les présents résultats pour étudier l'influence d'un piège ou d'un getter de forme cylindrique dans une enceinte à vide.

On peut également assimiler le rendement de choc à un coefficient d'accommodation : cette observation a, par exemple, permis à D. PAULMIER (réf. 28) de montrer que nos résultats sont compatibles avec l'interprétation de ses résultats expérimentaux relatifs à l'influence de l'état de surface d'un métal sur l'accommodation thermique.

Enfin, nos résultats peuvent être immédiatement transposés à la résolution d'un problème de transfert de chaleur par radiation : considérons en effet un tube dont les parois sont suffisamment rugueuses pour que la réflexion de la lumière s'y fasse de façon diffuse ; supposons que l'une des extrémités E du tube émette de la lumière de façon également diffuse : le flux lumineux qui traversera l'autre extrémité S, sera une fraction φ du flux qui a pénétré en E, φ étant la transparence que nous avons définie ; si l'on suppose en outre que la réflexion sur les parois du tube se fait avec absorption d'une fraction b du flux lumineux incident, alors le flux lumineux qui sort par S est la fraction $\varphi(1-b)$ du flux entrant. Un tel problème a été abordé par R.C. CORLETT (réf. 27) dans les cas $L=2$ et $L=8$ et, lorsque la comparaison est possible, on constate que ses résultats sont en parfait accord avec les nôtres.

II

L'étude du réacteur cylindrique régulier en régime de KNUDSEN, qui précède, repose sur un certain nombre d'hypothèses ; il était donc important de la compléter par l'étude des perturbations qui peuvent être dues au non-respect de ces hypothèses.

Bien qu'il soit hors de question de donner ici les résultats de cette nouvelle étude qui n'est d'ailleurs pas terminée, je souhaiterais indiquer les directions dans lesquelles je l'ai orientée.

L'hypothèse la plus critiquable est celle du réacteur régulier ; en pratique, ce réacteur sera constitué par un cylindre métallique placé dans un four ; il existera donc au voisinage des sections d'entrée et de sortie, un gradient de température qui se traduira par un gradient de rendement de choc. Il nous a donc paru intéressant de considérer un modèle simplifié dans lequel le rendement de choc est égal à b constant dans une bande de longueur λ inférieure à L et nul ailleurs.

Ce modèle simplifié s'est révélé intéressant en technique du vide car il peut représenter une canalisation dans laquelle est intercalé un piège ; on s'aperçoit alors qu'il existe une position optimale pour ce piège et que cette position optimale dépend du but poursuivi : suivant que l'on désire empêcher l'huile d'une pompe de remonter dans une enceinte ou utiliser le piège comme une pompe à l'égard des vapeurs condensables venant de cette enceinte, on aura intérêt à placer le piège à égale distance de la pompe et de l'enceinte ou près de l'enceinte.

Une seconde hypothèse est celle de la "loi du cosinus" ; on sait que la réflexion des particules sur une surface n'obéit pas toujours à cette loi mais peut comporter une part de "réflexion lobulaire". Pour évaluer l'importance des écarts à la loi du cosinus, et compte tenu de la complexité des lois d'ailleurs encore mal connues, qui régissent la réflexion lobulaire, nous avons utilisé un modèle simplifié dans lequel, à chaque choc, les particules ont la probabilité α d'être réfléchies de façon spéculaire et $1-\alpha$ de subir la réflexion diffuse.

Une troisième perturbation peut intervenir au moment de ce que nous avons appelé un "choc" : pendant la durée de celui-ci, les particules sont en effet susceptibles de se déplacer sur la surface ; ce phénomène de diffusion superficielle peut être important pour l'étude des écoulements dans des pores.

Une quatrième perturbation peut survenir lors de l'introduction des particules dans le réacteur : nous avons supposé que tout se passait comme si la surface d'entrée E émettait des particules de façon uniforme et suivant la loi du cosinus : d'autres hypothèses très variées peuvent être faites.

Une cinquième perturbation consiste à introduire une deuxième réaction chimique ; cette réaction peut être compétitive avec la première ; elle peut également être consécutive à la première : nous avons vu les résultats essentiels auxquels on est conduit dans ce dernier cas.

On voit qu'il y a là tout un domaine d'expérimentation au sens propre du terme.

III

Comme toutes les méthodes de simulation, la méthode de Monte-Carlo consiste à engendrer un processus, artificiel mais connu, et obéissant à certaines lois mathématiquement identiques à celles qui gouvernent le processus, réel mais mal connu, que l'on veut simuler. Elle diffère des méthodes analogiques par deux aspects :

- le processus simulé est un processus numérique qui fait appel à des grandeurs discrètes au lieu d'être un processus physique utilisant des grandeurs continues ;

- elle parvient au résultat cherché d'une façon analytique et progressive et non pas d'une façon globale et instantanée.

La première caractéristique permet de traiter des grandeurs qui varient dans de très vastes intervalles : la présence dans le noyau de l'équation de CLAUSING généralisée d'un terme variant de façon quasi-exponentielle, aurait rendu délicate sinon impossible l'emploi d'une solution analogique.

La deuxième caractéristique est encore beaucoup plus précieuse car elle permet de connaître de façon détaillée tous les événements dont le réacteur est le siège. Le document qui sort de l'imprimante de l'ordinateur à l'issue d'une expérience numérique peut être comparé à un cahier de laboratoire presque parfait où "tout" aurait été noté. On a vu la somme d'informations qu'il est ainsi possible de récolter : la résolution de l'équation de CLAUSING généralisée ne nous les aurait peut être jamais fournies ; en tous cas, et c'est sans doute plus grave, elle ne nous aurait probablement pas conduit à les rechercher.

IV

Aspect moléculaire et expérimentation numérique sont donc étroitement liés. Il apparaît maintenant naturel d'introduire une perturbation supplémentaire dans ces expériences : la rencontre d'autres particules au cours du pas élémentaire entre deux chocs à la paroi.

Comme nous le disions en effet dans l'introduction, toute cette expérimentation numérique a été effectuée "hors du temps" : chaque particule avait, à chaque instant, un comportement indépendant de son histoire antérieure et indépendant du comportement des autres particules.

Il nous faudra maintenant franchir une double étape très importante :

- ne plus admettre que toutes les vitesses des réactions chimiques sont du 1er ordre, c'est à dire supposer que le rendement de choc d'une molécule en un point donné, peut dépendre de la densité de chocs sur une zone superficielle entourant ce point ;

- ne plus admettre que l'écoulement se fait en régime de KNUDSEN, c'est à dire supposer que les trajets des molécules ne sont plus rectilignes, mais perturbés par les chocs intermoléculaires en phase gazeuse.

Il nous serait alors possible d'obtenir sur le fonctionnement des réacteurs chimiques des informations aussi nombreuses et détaillées que dans le cas du régime de KNUDSEN.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 P. LE GOFF - J. Chim. Phys. 1956, 359 (1956)
- 2 P. CLAUSING - Thèse Leyde 1928, § 19 corrigé par Physica 28, 298 (1962)
- 3 W.C. DE MARCUS - U.S. At. En. Com. Rep. K 1302 (1956)
- 4 P. LE GOFF - J. Chim. Phys. 1954, 312 (1954)
- 5 M. KNUDSEN - Ann. d. Physik. 48, 1113 (1915)
- 6 W. GAEDE - Ann. d. Physik. 41, 331 (1913)
- 7 A. CASSUTO - Thèse Nancy 1962
- 8 J.E. COLLIN - Rap. Enratom 2482 f (1965)
- 9 P. CLAUSING - Ann. d. Physik. 12, 961 (1932)
- 10 P. LE GOFF - Thèse Nancy 1956
- 11 P. LE GOFF - J. Chim. Phys. 1954, 729 (1954)
- 12 C.G. SMITH, G. LEWIN - J. Vac. Sci. Technol. 3, 92 (1966)
- 13 M. KNUDSEN - Ann. d. Physik. 28, 75 (1909)
- 14 S. DUSHMAN - The production and measurement of high vacua (1922)
Il s'agit de la reprise d'une série d'articles parus
en 1920, 1921 dans Gen. Elec. Rev.
- 15 P. CLAUSING - Physica IX, 65 (1929)
- 16 E.H. KENNARD - Kinetic Theory of gases p. 308 (1938)
- 17 P. CLAUSING - Z. Phys. 66, 471 (1930)
- 18 A.S. BERMAN - J. Appl. Phys. 36, 3356 (1965) corrigé par erratum 37,
4598 (1966)
- 19 B.B. DAYTON - 3rd Nat. Symp. Vac. Technol. Trans., 5 (1956)
- 20 R.D. FREEMAN, A.W. SEARCY - J. Chem. Phys. 12, 1137 (1954)
- 21 A.R. MILLER - J. Chem. Phys. 42, 3734 (1965)
- 22 W. STECKELMACHER - Vacuum 16, 561 (1966)

- 23 Y.N. LYUBITOV - Molecular flow in senels (traduit du russe, Consultants Bureau 1967, édition originale : Moscou 1964)
- 24 G.C. ELTENTON - Rev. I.F.P. 4, 468 (1949)
- 25 A. LANGER, V.A. HIPPLE, D.P. STEVENSON - J. Chem. Phys. 22, 1836 (1954)
- 26 A. PENTENERO, P. LE GOFF - in R.I. Reed : Mass Spectrometry (Acad. Press) p. 305 (1965)
- 27 R.C. CORLETT - Trans. ASME C, J. Heat Transfer 88, 376 (1966)
- 28 D. PAULMIER - Thèse Nancy 1953
- 29 R.T. GRIMLEY, D.W. MUENOW - J. Chem. Phys. 46, 3260 (1967)
- 30 M. von SMOLUCHOWSKI - Ann. d. Physik 33, 1559 (1910)
- 31 W.G. POLLARD, R.D. PRESENT - Phys. Rev. 73, 762 (1948)
- 32 F. KNAUER, O. STERN - Z. Phys. 53, 779 (1929)
 - On trouvera une revue bibliographique récente sur ce sujet dans :
J.N. SMITH, H. SALTSBURG - Symposium. Sund. Gas Surface Interactions, San Diego (1966)
 - Cf. également :
H.G. LINTZ, A. PENTENERO, P. LE GOFF - J. Chim. Phys. 65, 2168 (1968)
 - H.G. LINTZ - Thèse Nancy 1969
- 33 A. WHEELER - Adv. in Cat. 3, 249 (1951)
- 34 E.W. THIELE - Ind. Eng. Chem. 31, 916 (1939)
- 35 H. BUCKLEY - Phil. Mag. 4, 753 (1927)
- 36 M.G. ROSSMAN, J. YARWOOD - Br. J. Appl. Phys. 5, 7 (1954)
- 37 Yu. A. SHREIDER - The Monte Carlo Method (Pergamon 1956)
(traduit du russe, édition originale : Moscou 1962)
- 38 M.D. MAC LAREN, G. MARSAGLIA - J. Ass. Comput. Mach. 12, 83 (1965)
- 39 A. VAN GELDER - J. Ass. Comput. Mach. 14, 785 (1967)
- 40 B.S. IVANOV, V.S. TROITSKII - Zh. Tekh. Fiz. 33, 494 (1963)
(Sov. Phys. : Tech. Phys. 8, 365)
- 41 H.A. COHEN - J. Vac. Sci. Technol. 5, 200 (1968)
- 42 J.N. CHUBB - Vacuum 16, 591 (1966)
 - Rapport CLM-R54 (1966)
 - Rapport CLM-P172 (1968)
 - On trouvera une revue bibliographique des travaux relatifs à la conductance de canalisations de diverses formes dans :
W. STECHELMACHER - Vacuum 16, 561 (1966)
- 43 A. PENTENERO - Gen. Chim. 87, 97 (1962)
 - P. LE GOFF, A. CASSUTO, A. PENTENERO - 12th Ann. Conf. Mass. Spectr. All. Top., Montréal 1964, cf. également réf. 26

- 44 J.W. WARD et coll. - J. Chem. Phys. 47, 1710 (1967)
J. Chem. Phys. 47, 1718 (1967)
J. Chem. Phys. 47, 4030 (1967)
J. Chem. Phys. 49, 3743 (1968)
J. Chem. Phys. 49, 5129 (1968)
J. Chem. Phys. 50, 1877 (1969)

FIGURES

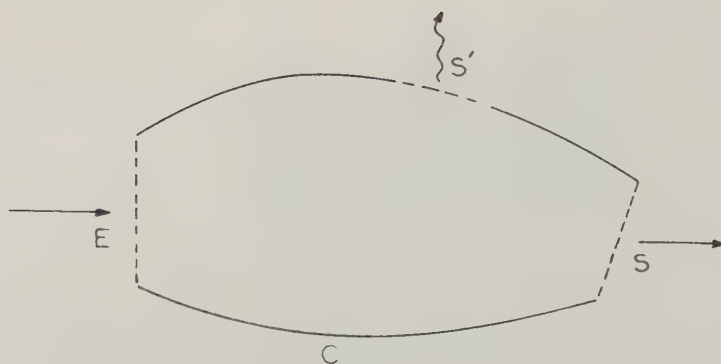
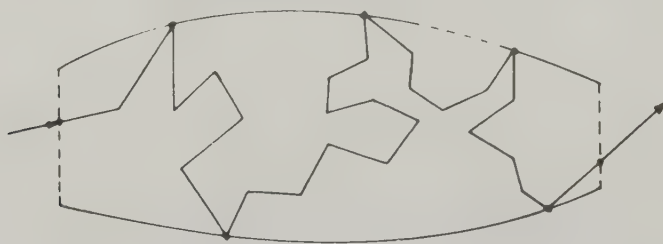
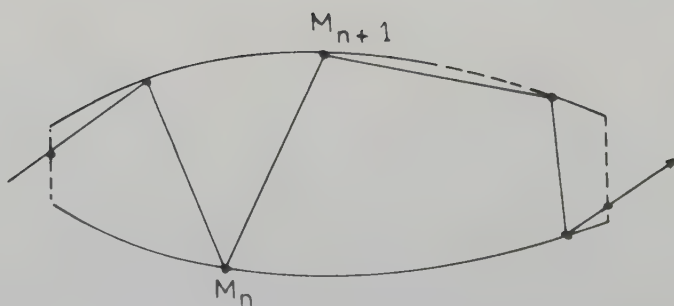


Fig. 1-1 : Les surfaces qui délimitent un réacteur chimique



a - Trajectoires réelles



b - Trajectoires équivalentes

Fig. 2-1 : Trajectoires des molécules dans un réacteur

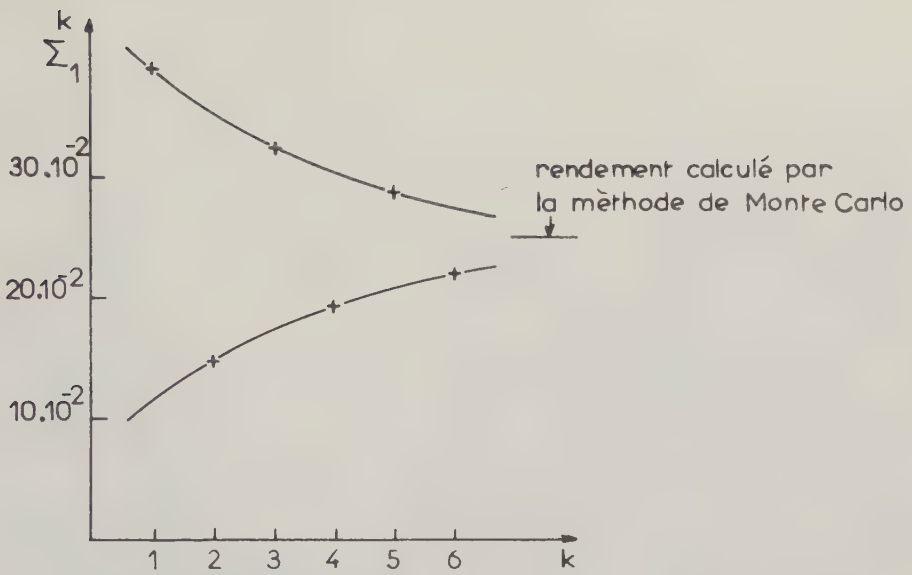


Fig. 2-2 : Calcul du rendement d'un réacteur à partir des premiers moments de la distribution des nombres de chocs subis par une particule inerte

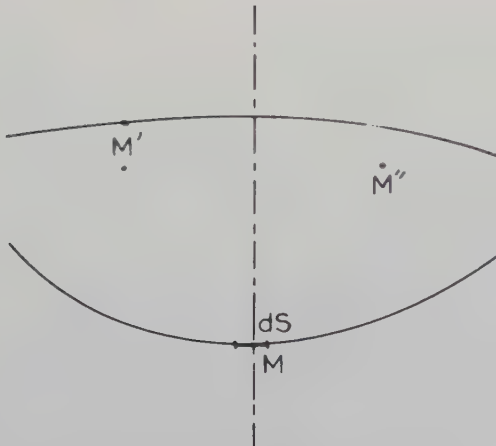
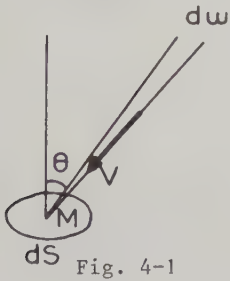


Fig. 4-3 :

Un cas où la relation $g = \frac{1}{4} cv$ est localement vérifiée

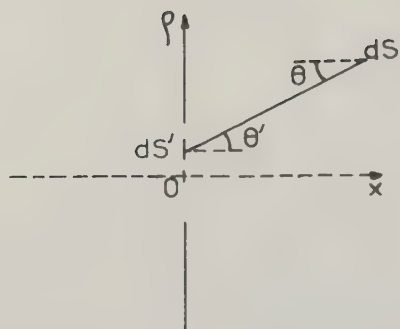


Fig. 5-1

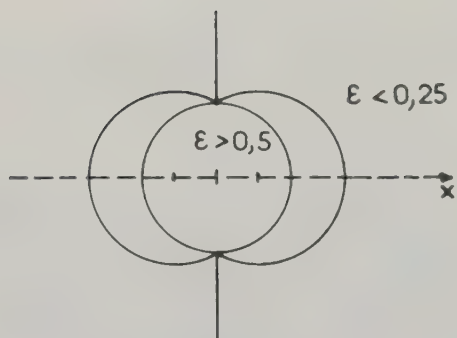
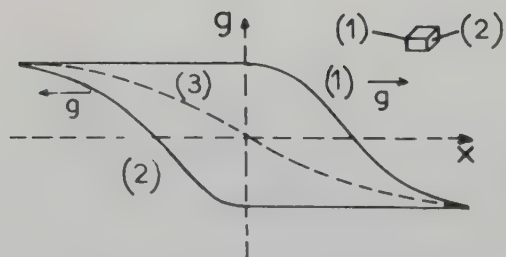


Fig. 5-2 : Densités de chocs
dans le cas du trou
en mince paroi ;

a) Surfaces "isobares"



b) Variation des diverses
densités de choc, sur
l'axe du trou

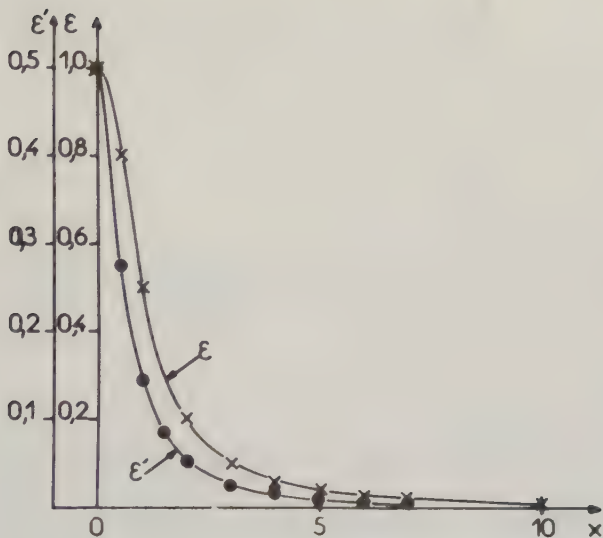


Fig. 5-3 : Variation, le long de l'axe, de la perturbation apportée par la présence du trou aux densités de chocs (ϵ) et aux concentrations (ϵ'), en fonction de la distance au centre du trou

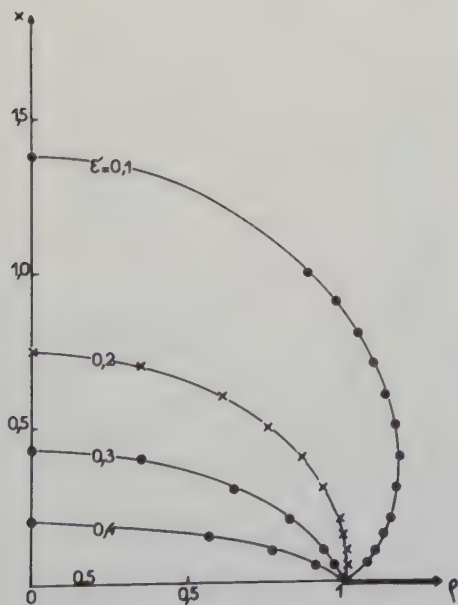


Fig. 5-4 : Concentrations dans le cas du trou en mince paroi : surfaces d'égale concentration

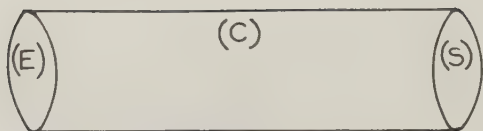


Fig. 6-1 : Surfaces délimitant le réacteur cylindrique

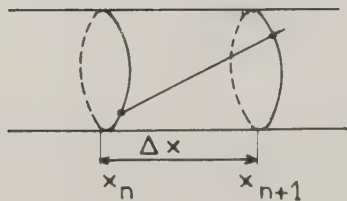
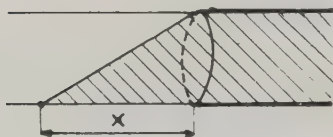
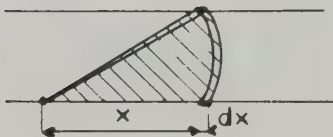


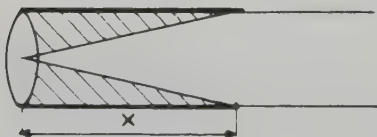
Fig. 6-2 : Définition du "pas" élémentaire entre deux chocs



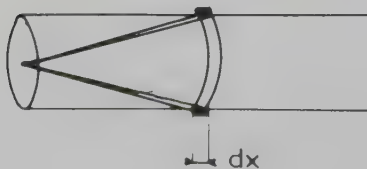
a Fig. 6-3 : Définition des quatre probabilités de franchir un pas donné



b



c



d

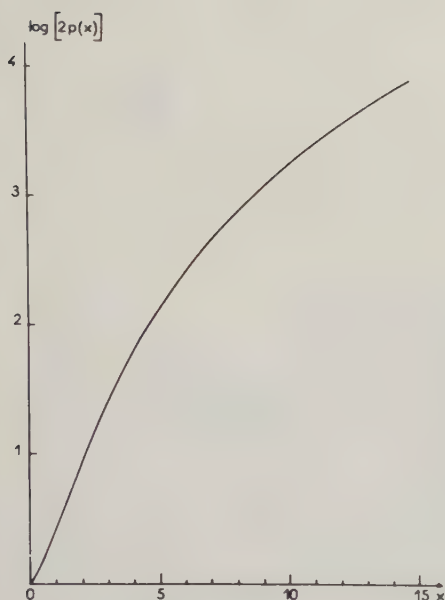


Fig. 8-1

Probabilité de franchir un pas x pour une molécule
issue d'un point de la paroi du
cylindre

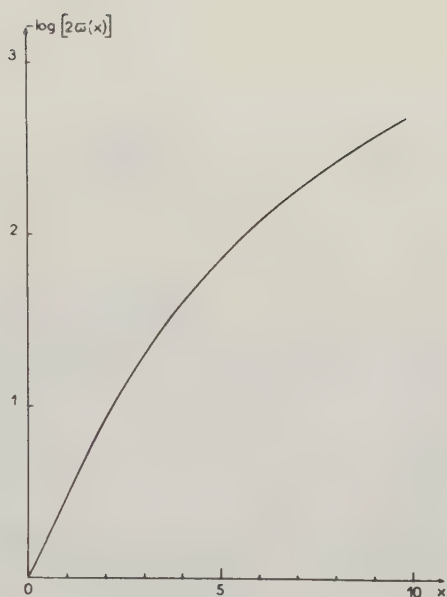


Fig. 8-2

issue d'un point quelconque de
la surface d'entrée

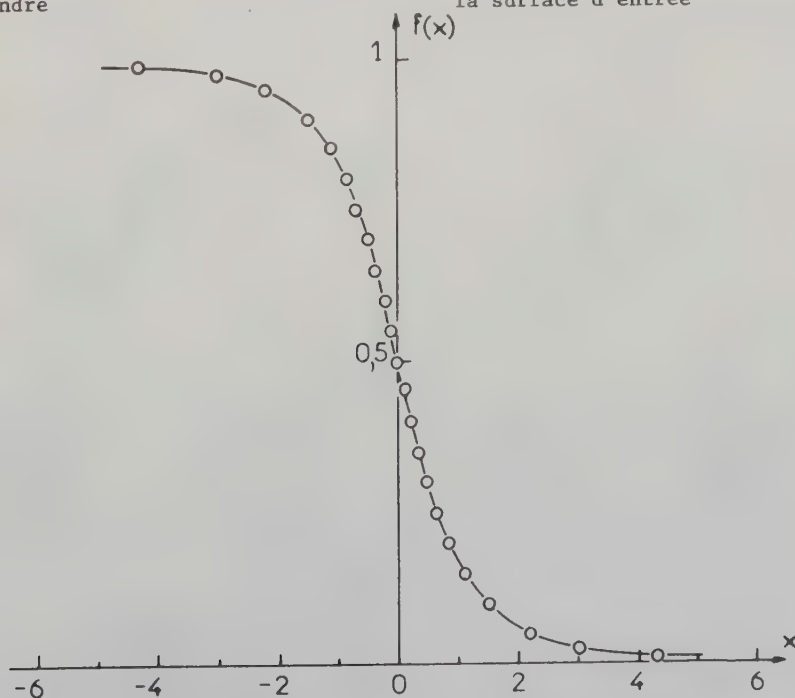
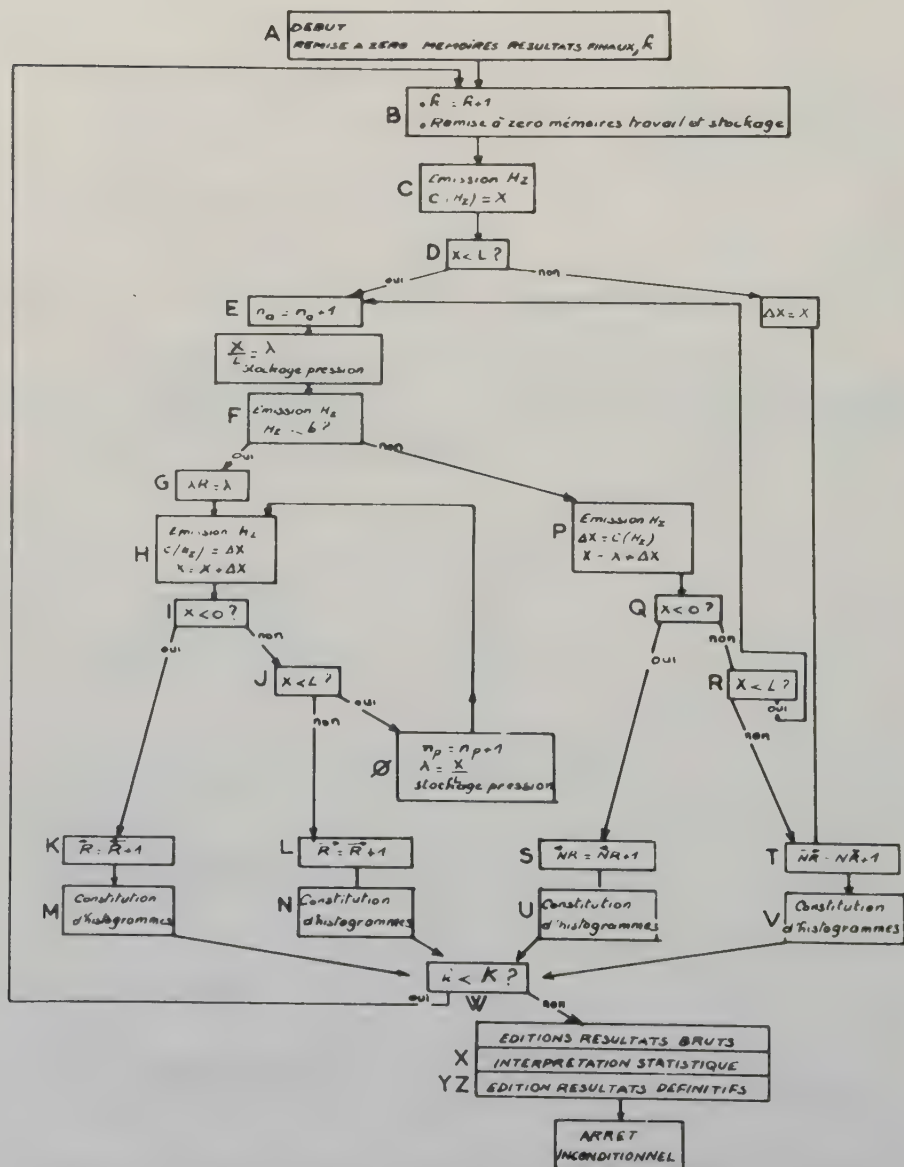


Fig. 9-1 : Emission des pas : probabilité de franchir un pas supérieur à x

Fig. 9-2 : Organigramme simplifié d'un programme d'expériences numériques



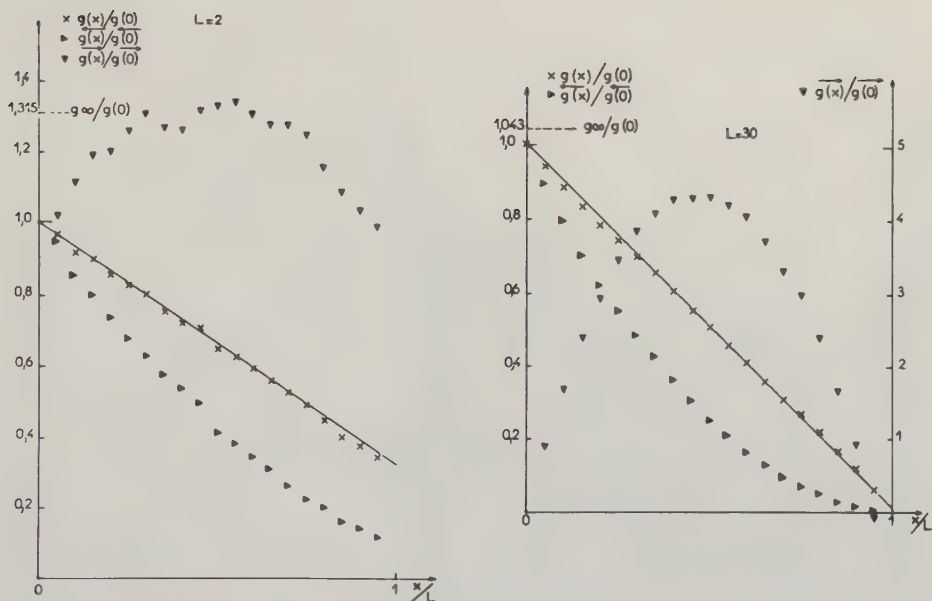


Fig. 10-1 : Densités de chocs subis par la paroi du cylindre de la part de molécules inertes. Les points représentent nos valeurs expérimentales, les courbes sont celles fournies par l'approximation du chapitre 8.

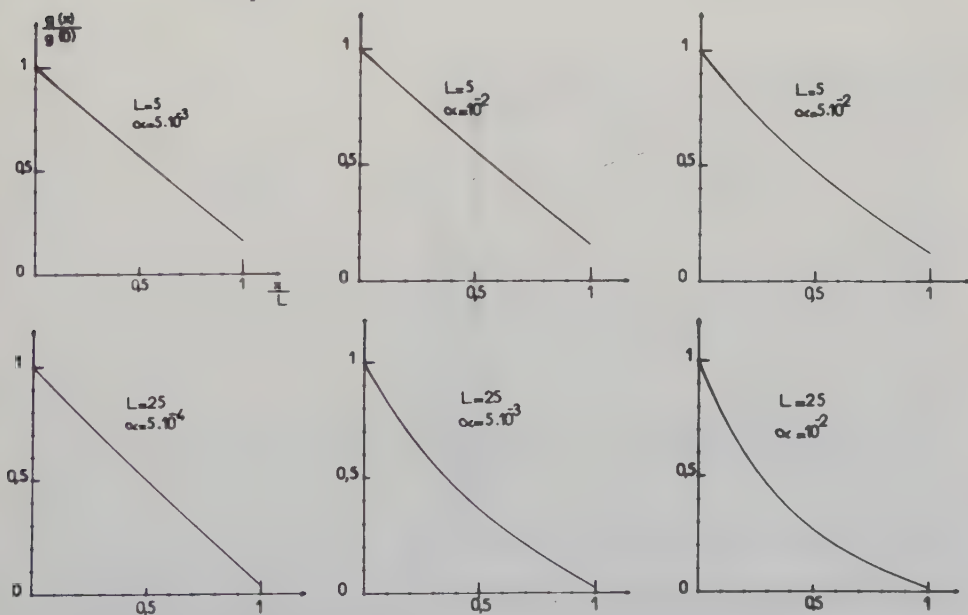
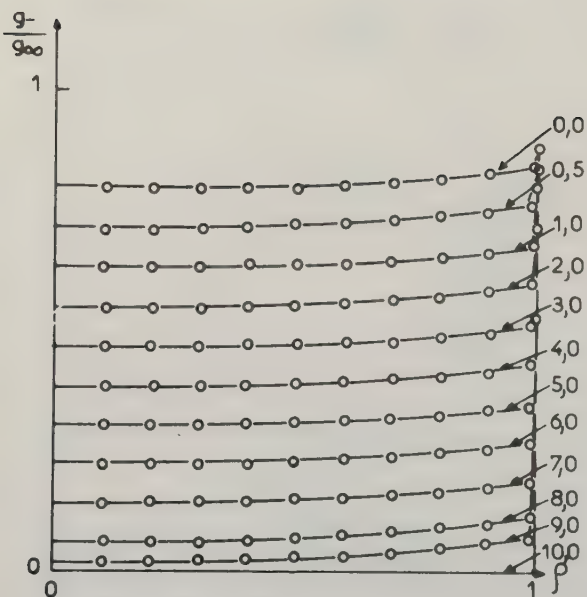
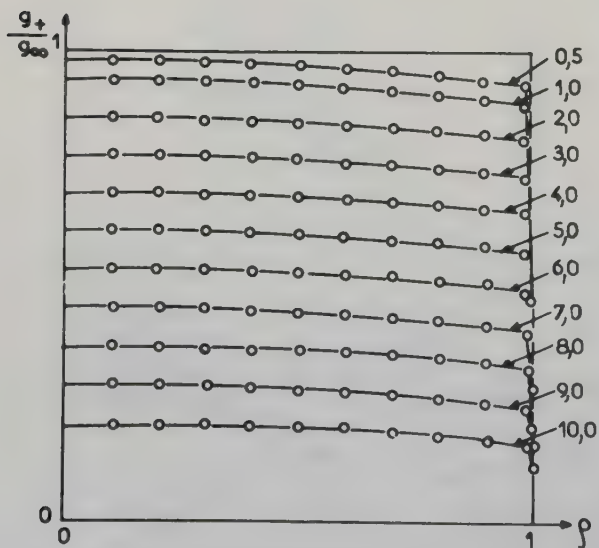


Fig. 10-2 : Densités de chocs subis par la paroi du cylindre : résultats de l'approximation du chapitre 8 pour diverses valeurs du paramètre α



a - Flux vers l'amont



b - Flux vers l'aval

Fig. 10-3 : Flux de particules dans une section droite à l'intérieur du cylindre. (Le paramètre est égal à l'abscisse de la section droite considérée, $L=10$).

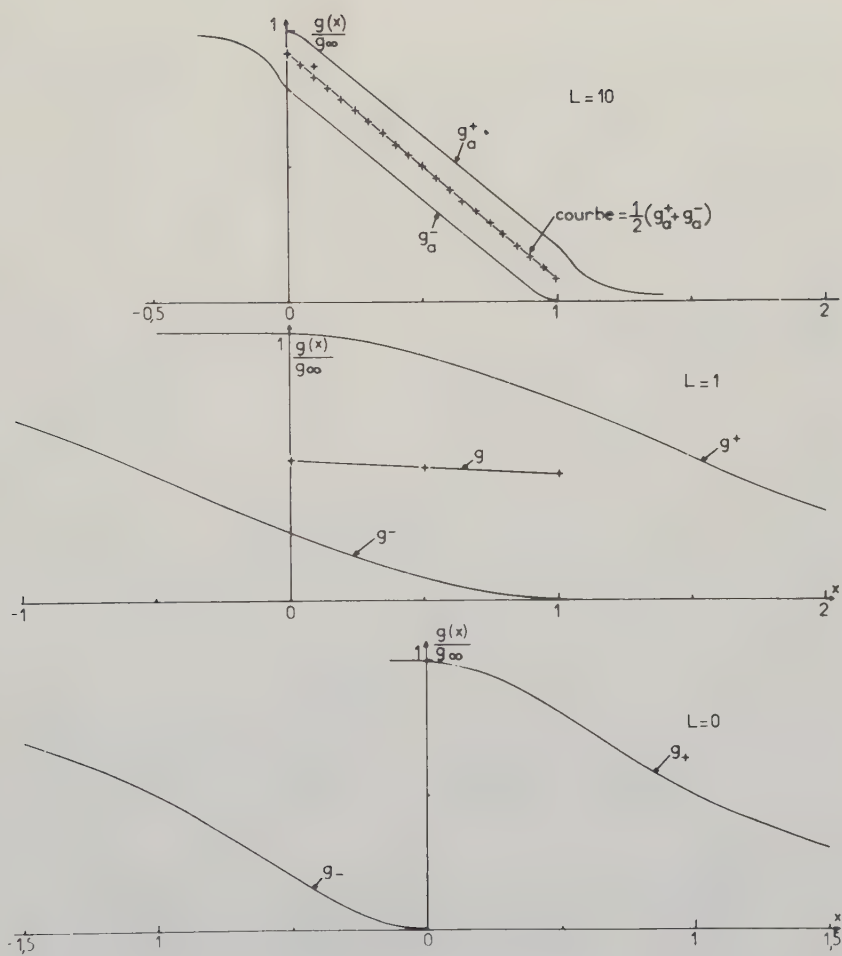


Fig. 10-4 : Flux de particules sur l'axe du cylindre

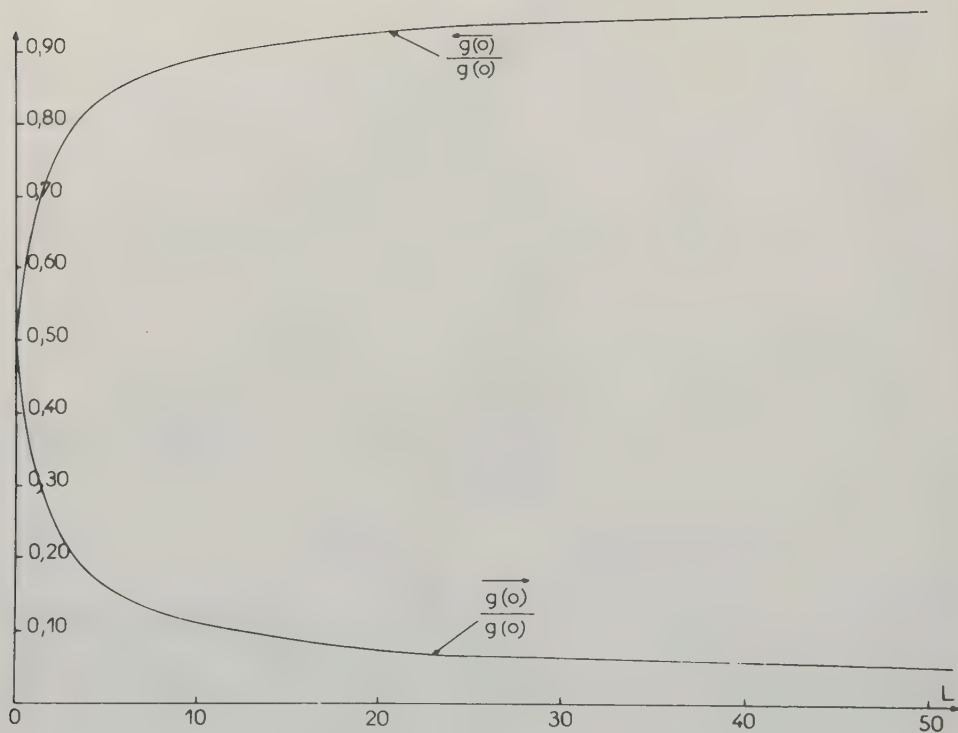
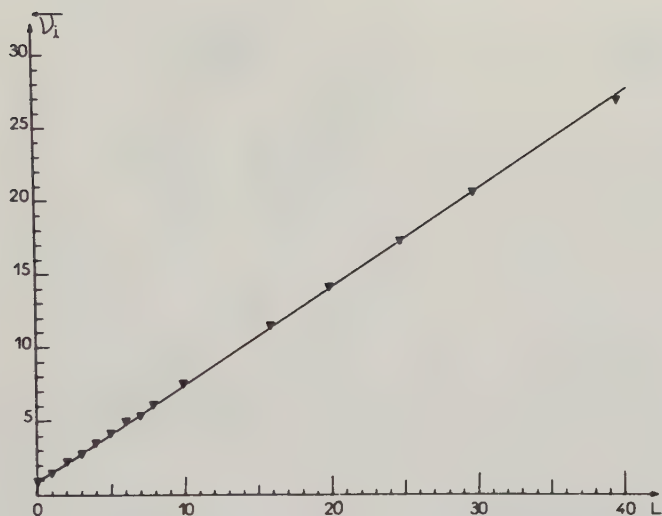
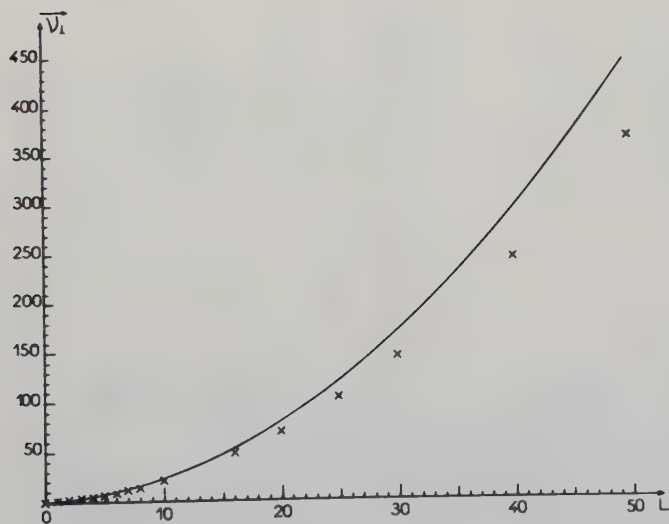


Fig. 10-5 : Contributions des particules directes et des particules inverses à la densité de chocs subis par la paroi du cylindre en fonction de sa longueur L .



a - retroréacteur



b - transréacteur

Fig. 10-6 : Nombres moyens de chocs subis par des molécules inertes au cours de leur séjour dans un réacteur de longueur L

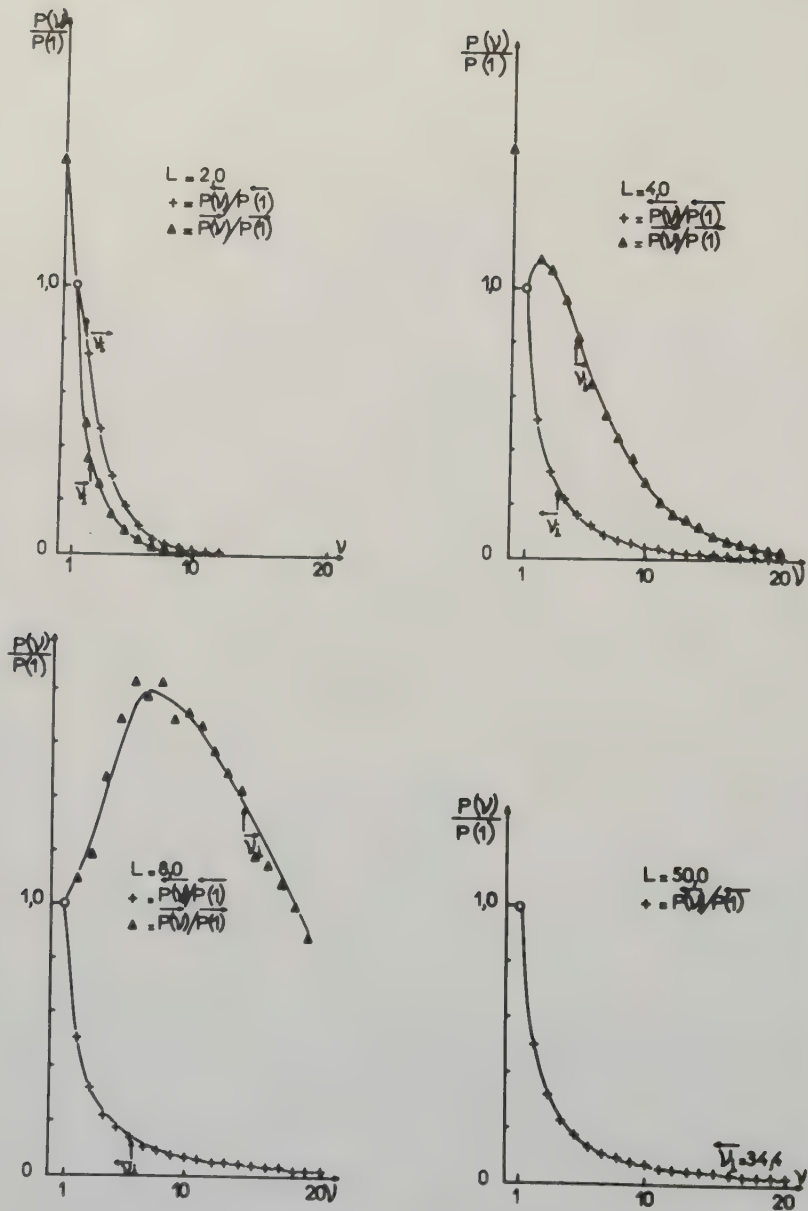
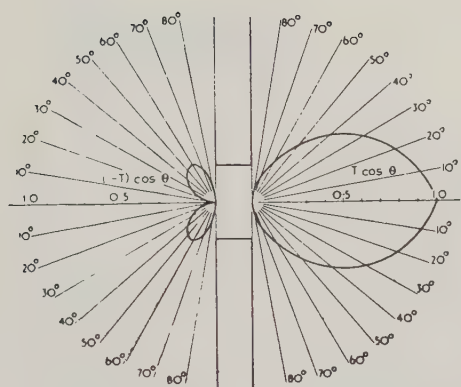
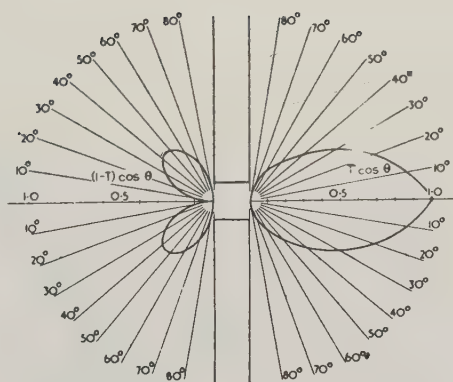


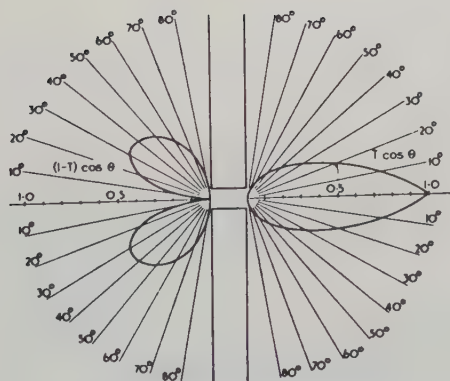
Fig. 10-7 : Distribution des nombres de chocs subis par des particules inertes dans un réacteur de longueur L . (Les flèches verticales représentent les valeurs moyennes)



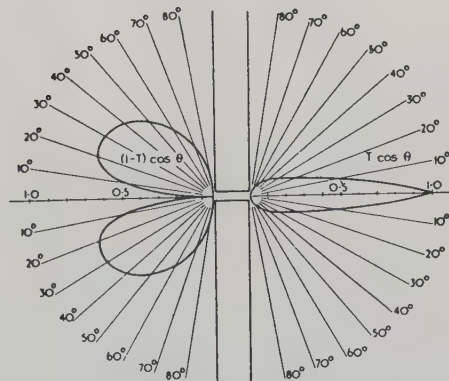
$L = 1$



$L = 2$



$L = 4$



$L = 10$

Fig. 10-8 : Répartition des directions des vecteurs vitesses des particules émergentes (extrait de B.B. DAYTON, réf. 19)

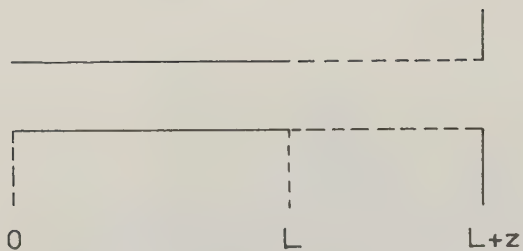
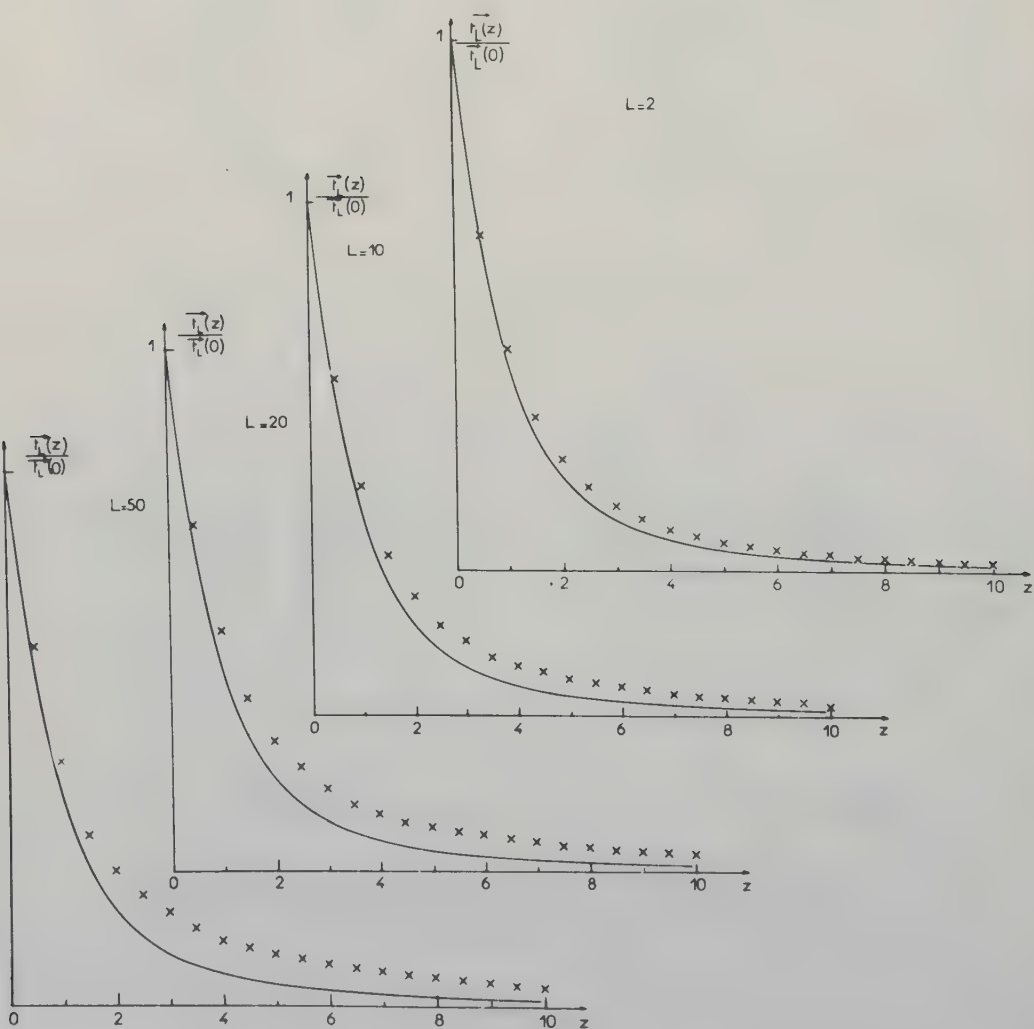


Fig. 10-9 : Franchissement d'un trou de mêmes rayon et axe que le cylindre



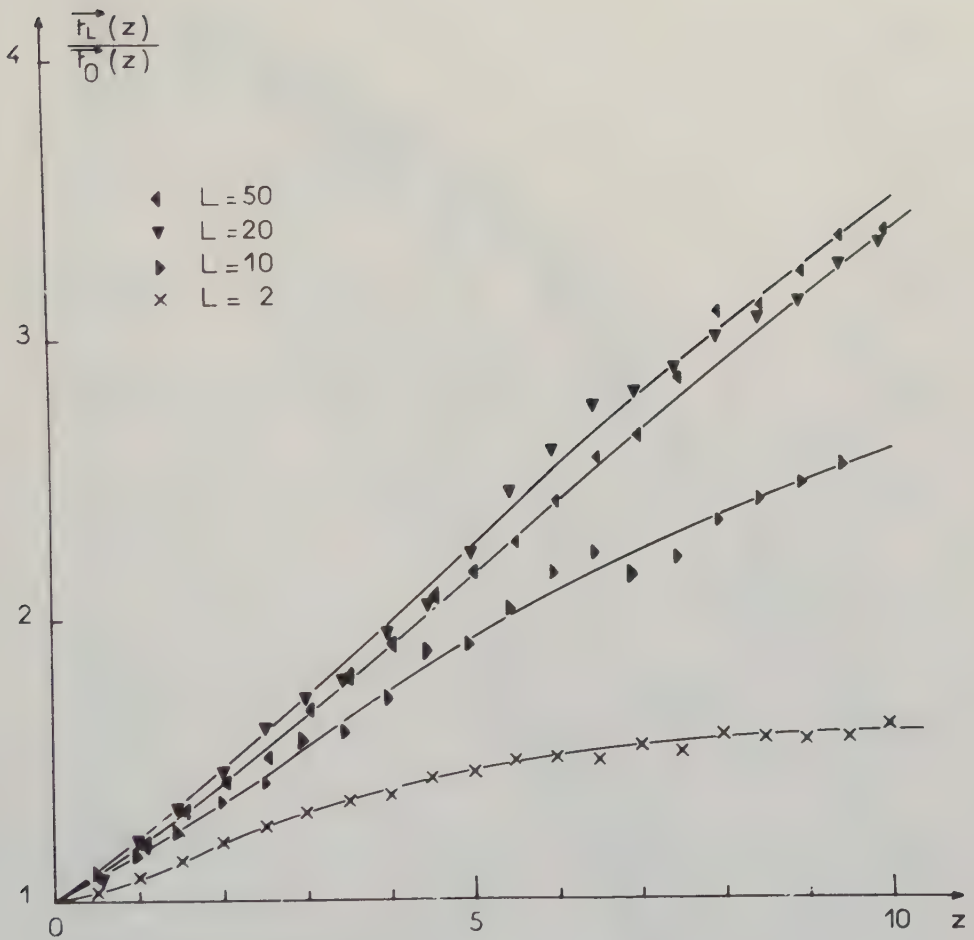


Fig. 10-10 : Franchissement d'un trou situé à une distance z de la section droite de sortie du cylindre : les 4 figures ci-contre représentent, pour diverses valeurs de L , l'affaiblissement en fonction de la distance z ; la cinquième figure, ci-dessus, représente, en fonction de z , l'effet directif obtenu

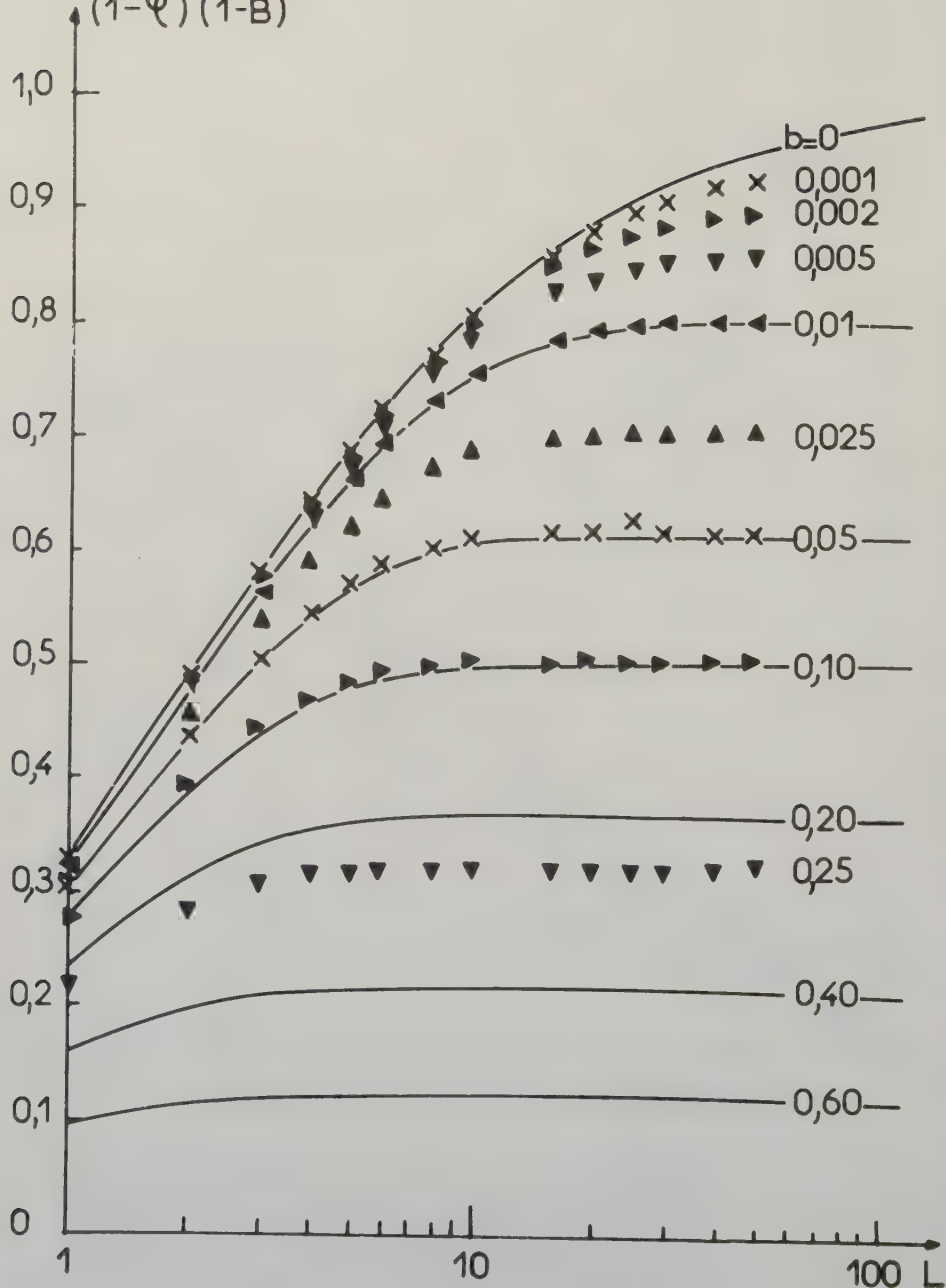
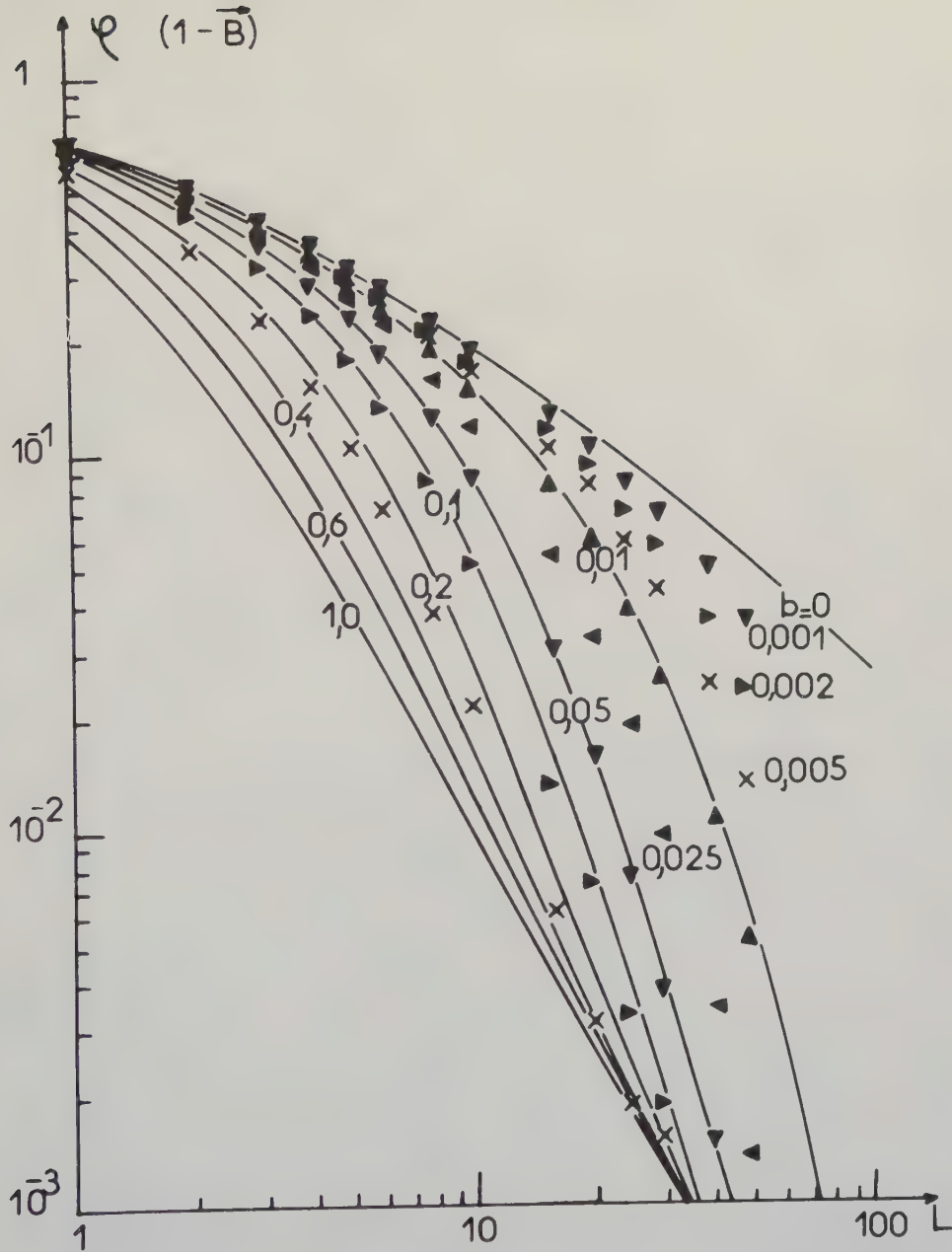


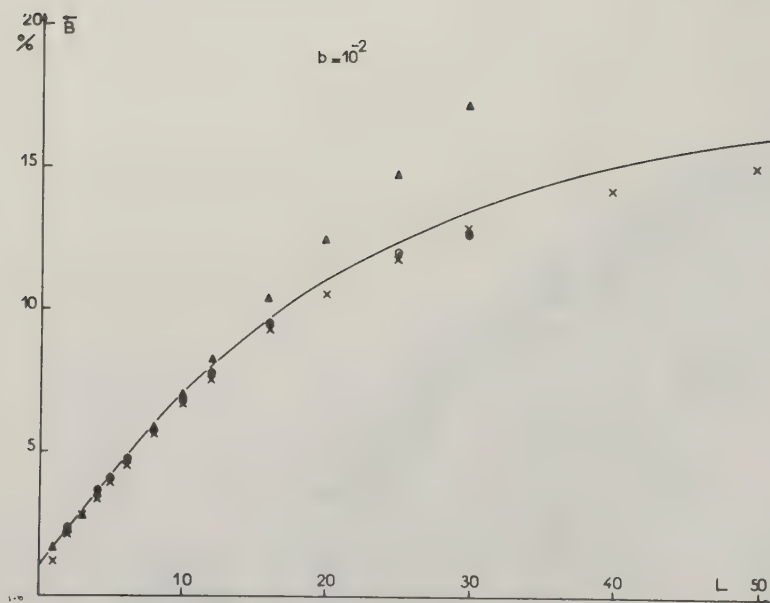
Fig. 11-1 : Probabilité de sortir d'un cylindre de longueur L sans y subir de transformation chimique, pour diverses valeurs du rendement de choc b ; les courbes sont celles de C.G. SMITH et G. LEWIN (réf. 12) ;

a - retroréacteur

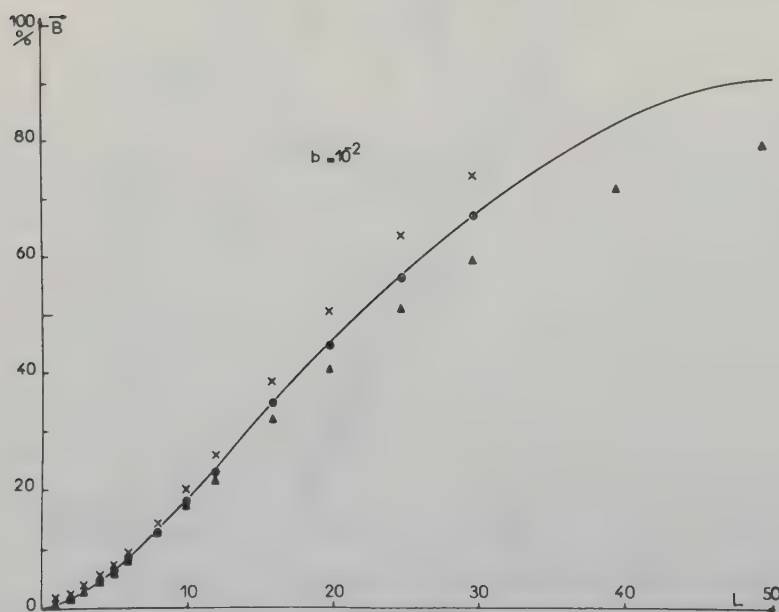


les divers points résultent de nos expériences numériques et correspondent aux valeurs indiquées de b à l'exception des points proches des courbes $b=0,2$; ces points correspondent à la valeur $0,25$ de b .

b - transréacteur



a - retroréacteur



b - transréacteur

Fig. 11-2 : Variation des rendements $\bar{B}$ et $\bar{B}$ avec la longueur L du réacteur.

▲ formule 11-1 de P. LE GOFF (réf. 1)

⊙ calcul à partir des moments (formule 11-3)

x formules approchées du chapitre 8

trait continu résultats des expériences numériques

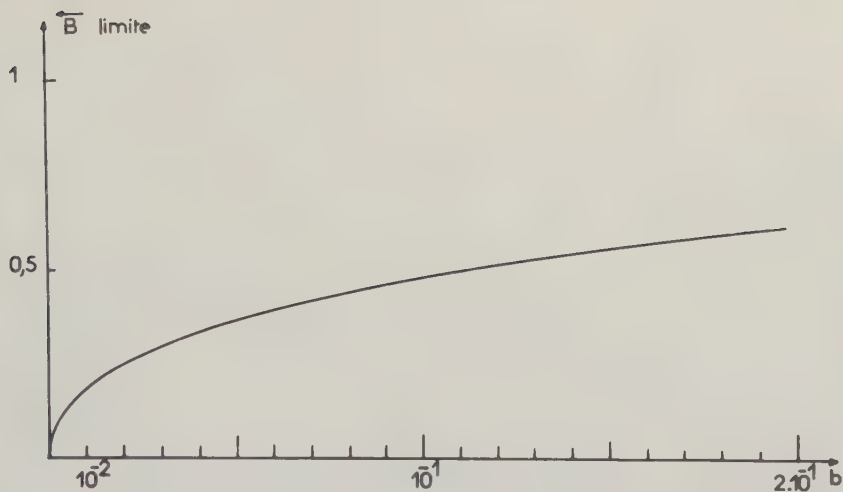


Fig. 11-3 : Variation du rendement limite du retroréacteur avec le rendement de choc b

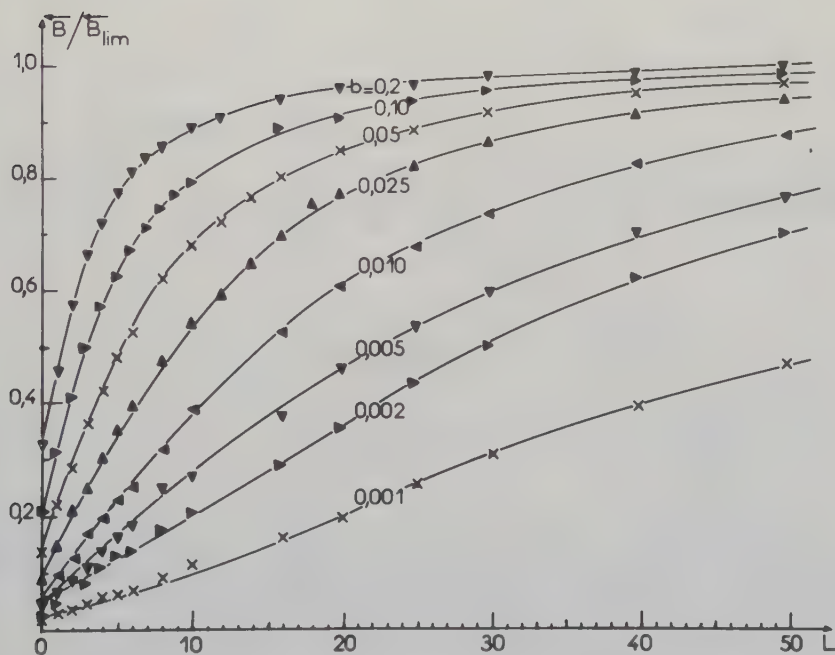


Fig. 11-4 : Rendement du retroréacteur rapporté au rendement limite correspondant : variation avec la longueur L , pour diverses valeurs du rendement de choc b

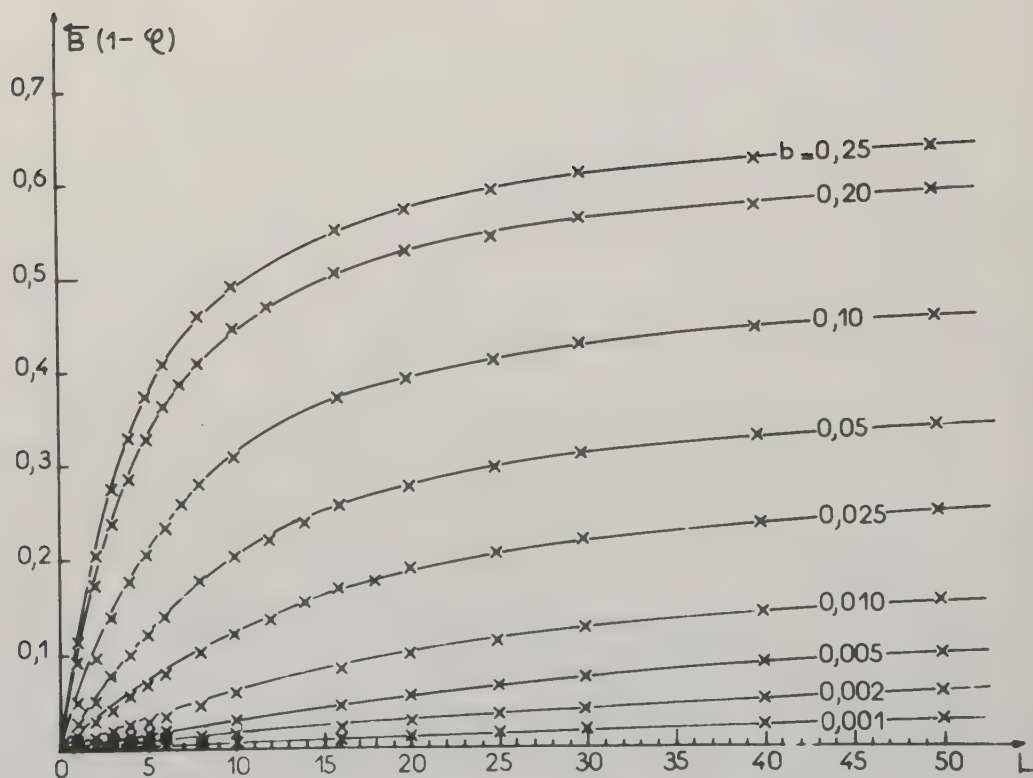
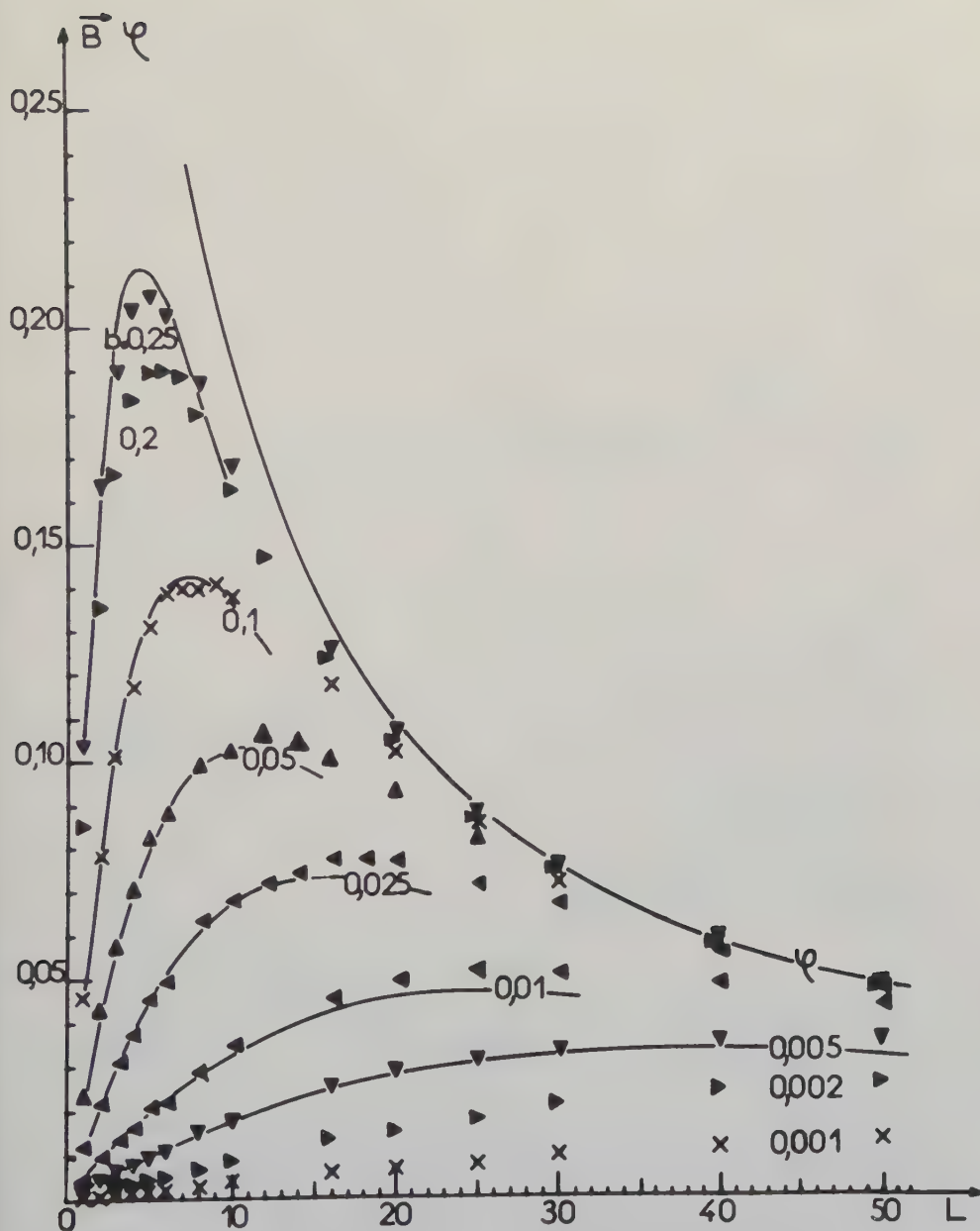


Fig. 11-5 : Quantités de produits sortant du réacteur :
a - Quantité de produit sortant du retroréacteur



b - Quantité de produit sortant du transréacteur : les points représentent nos résultats expérimentaux, les courbes en trait continu sont celles obtenues par l'approximation du chapitre 8

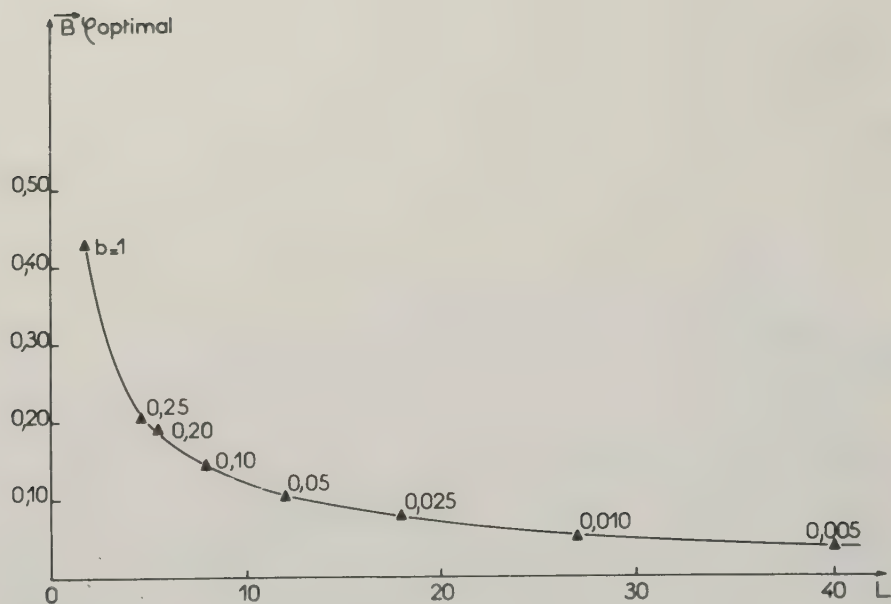


Fig. 11-6 : Transréacteur optimal

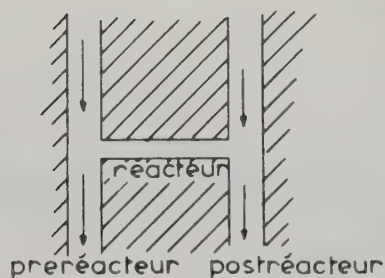


Fig. 11-7 : Réacteur avec balayage parfait des orifices d'entrée et de sortie

Fig. 11-8 : Réacteur en ligne dans un écoulement

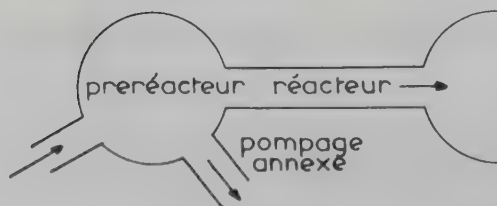
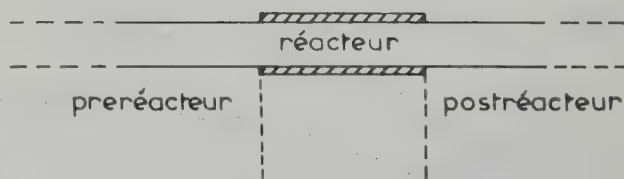


Fig. 11-9 : Réacteur avec pompage annexe du preréacteur

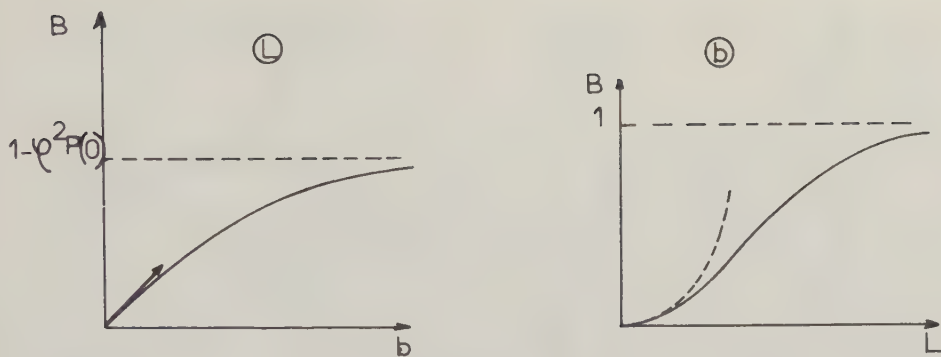


Fig. 11-10 : Propriétés de la surface représentant le rendement global en fonction du rendement de choc et de la longueur du réacteur

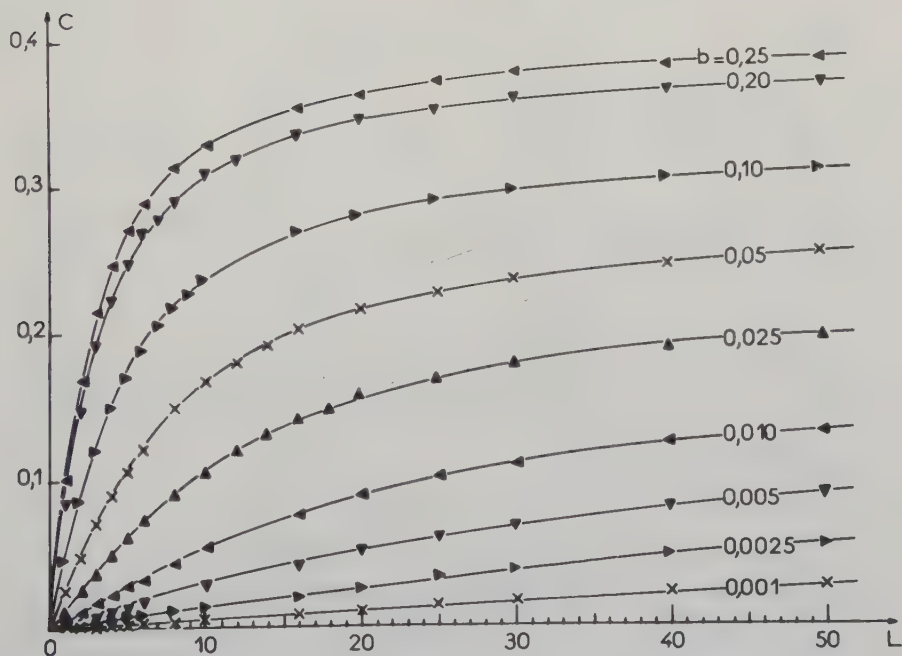


Fig. 11-11 : Concentration en produits dans le préreacteur

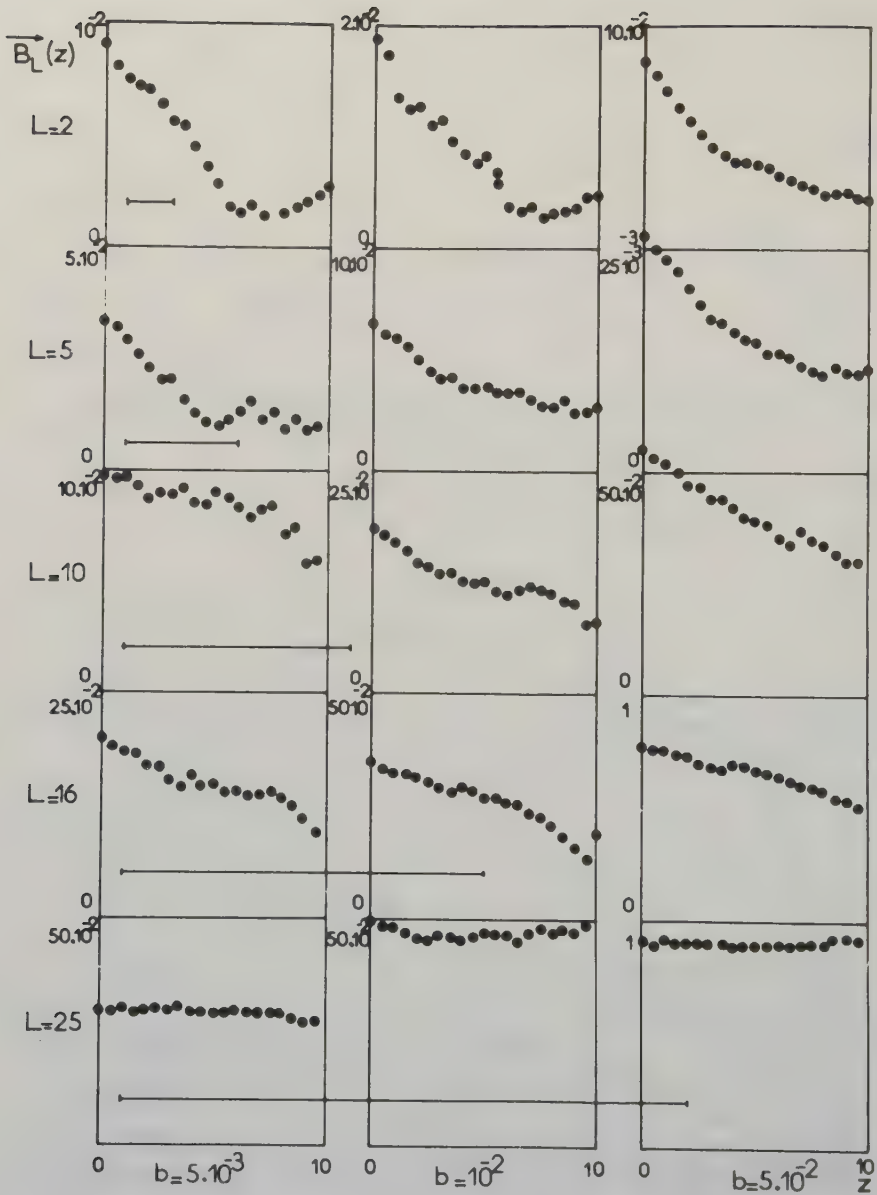


Fig. 11-12 : Rendement mesuré à travers un trou de mêmes rayon et axe que le réacteur et situé à une distance z de la section droite de sortie (cf. fig. 10-9)

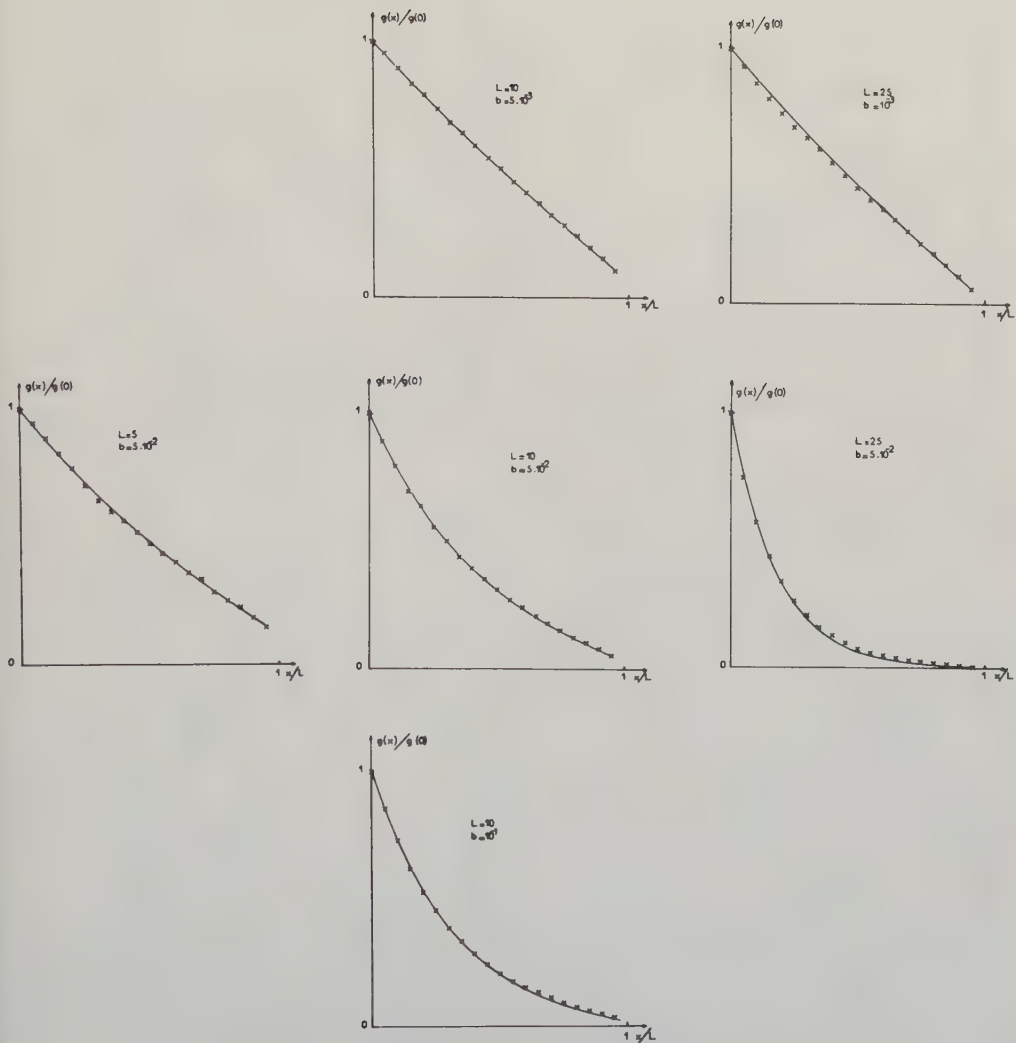


Fig. 11-13 : Densité de chocs subis par la paroi du cylindre de la part des réactifs : comparaison des résultats expérimentaux (points) et des résultats de l'approximation du chapitre 8 (courbes)

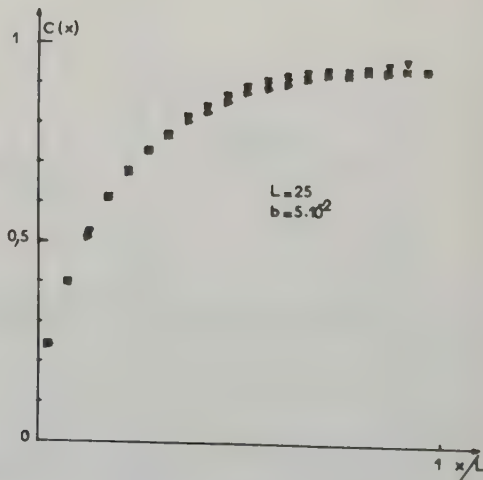
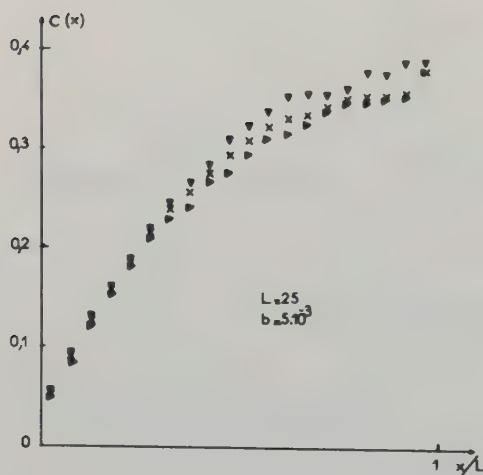
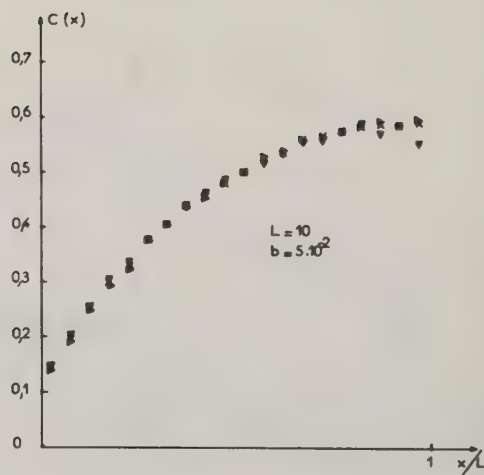
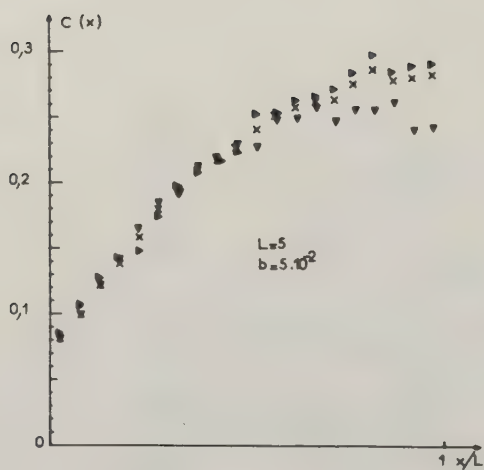
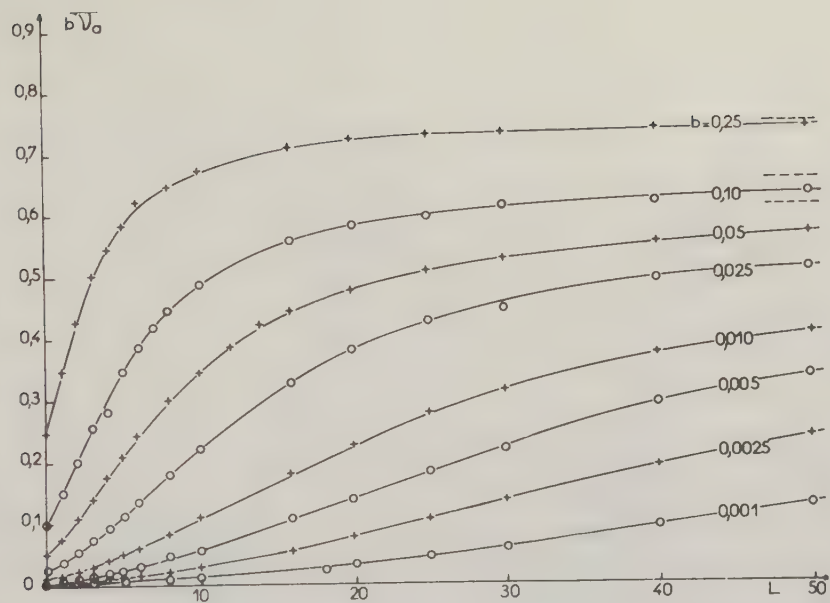
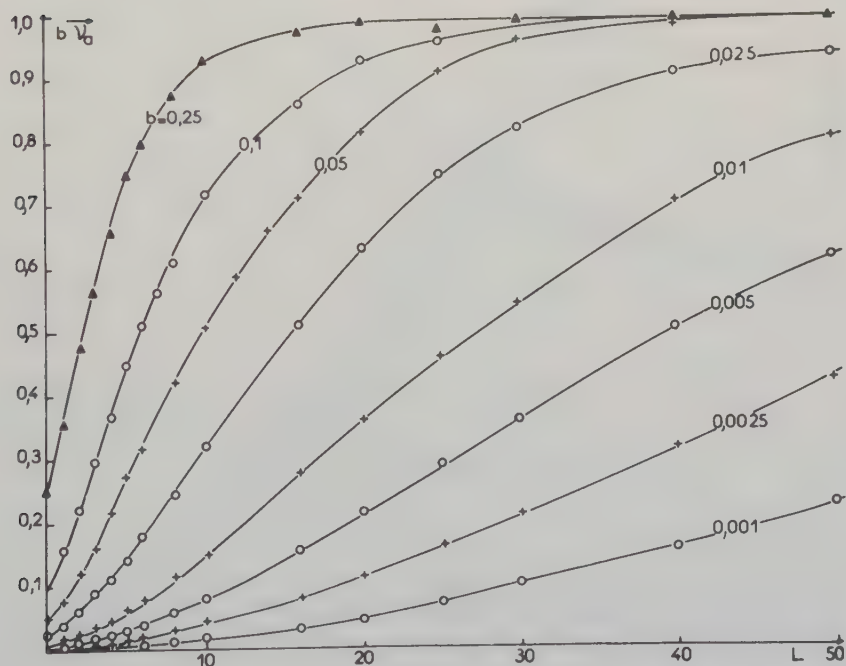


Fig. 11-14 : Variation de la concentration des produits le long du réacteur.

x ensemble des particules
 ▶ particules directes
 ▼ particules inverses



a)



b)

Fig. 11-15 : Variation du produit $b\vec{v}_a$ avec la longueur du réacteur :
a - retroréacteur : les amorces en tirets, en haut à droite
de la figure représentent la position de l'asymptote
théorique pour $b=0,25$, $b=0,10$, $b=0,05$
b - transréacteur

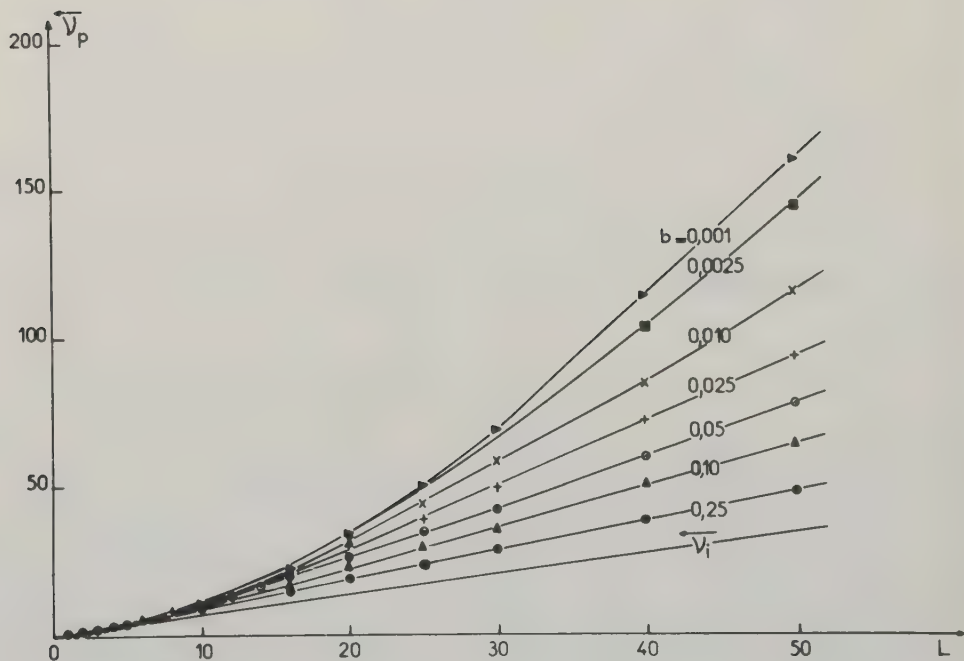
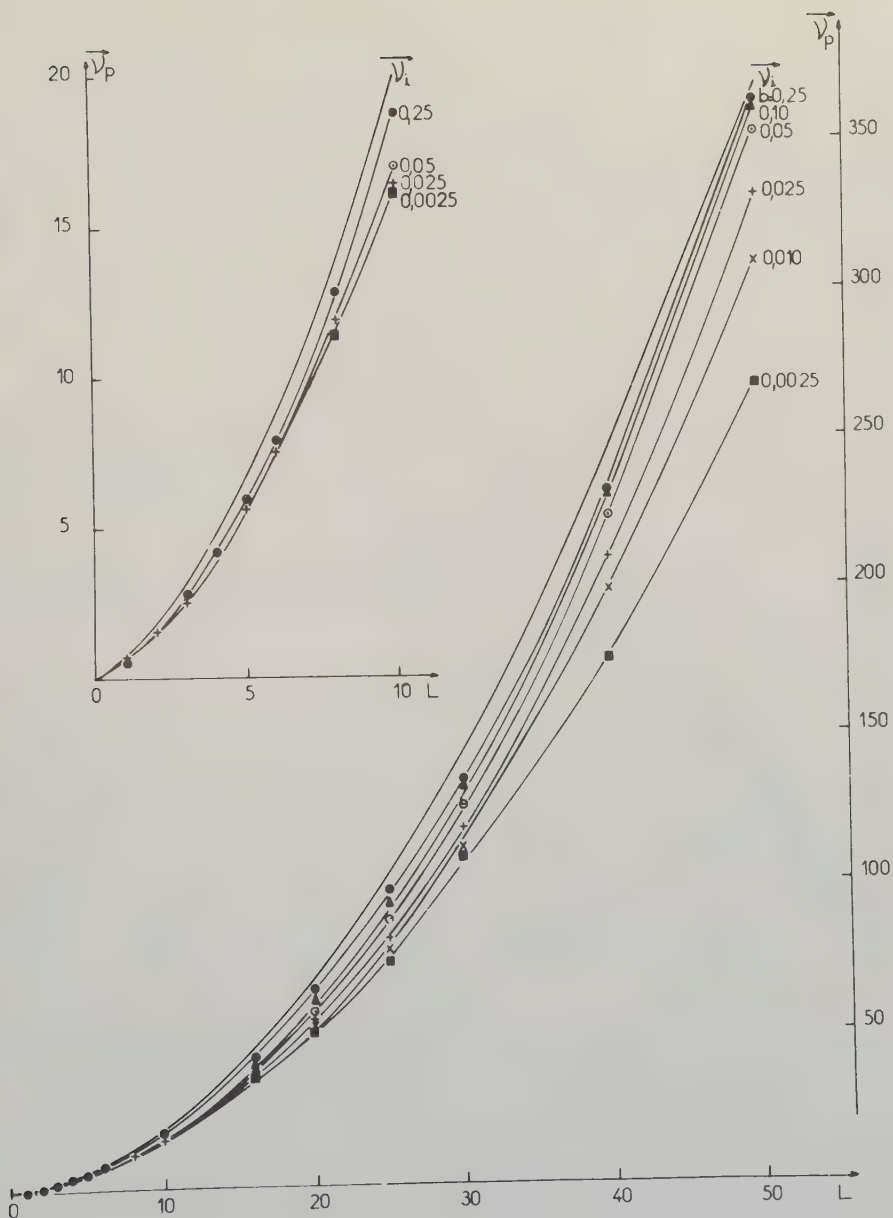


Fig. 11-16 : Variation du nombre de chocs $\bar{v}_p$ subis par les produits avec la longueur du réacteur

a - retroréacteur



b - transréacteur : le cartouche, en haut à gauche de la figure, correspond aux faibles valeurs de L

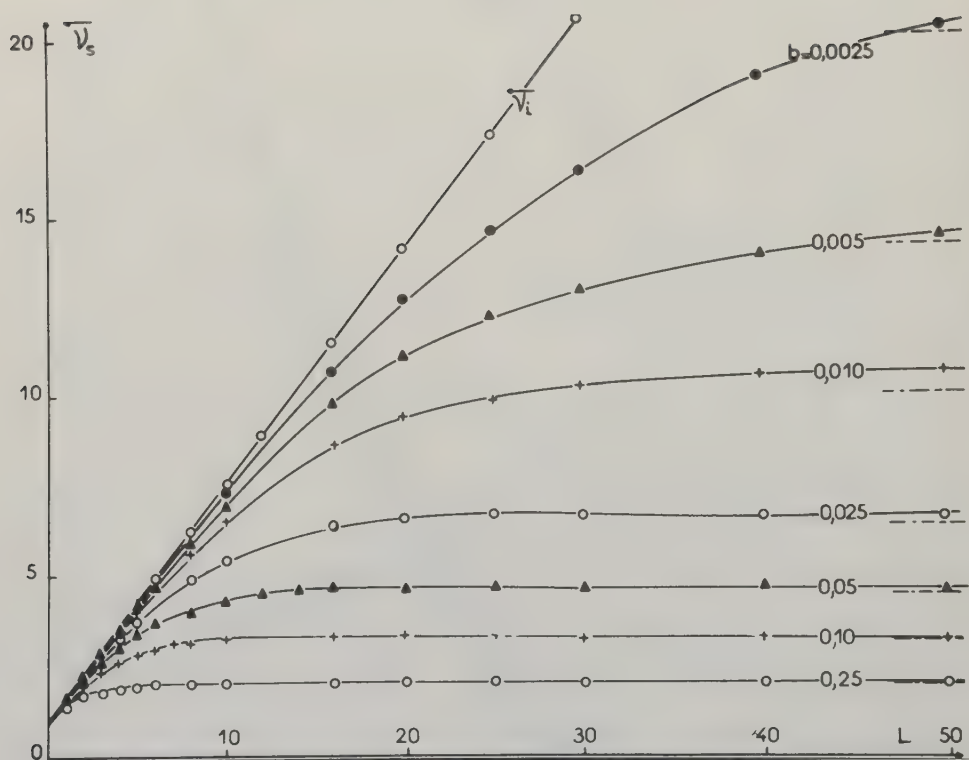
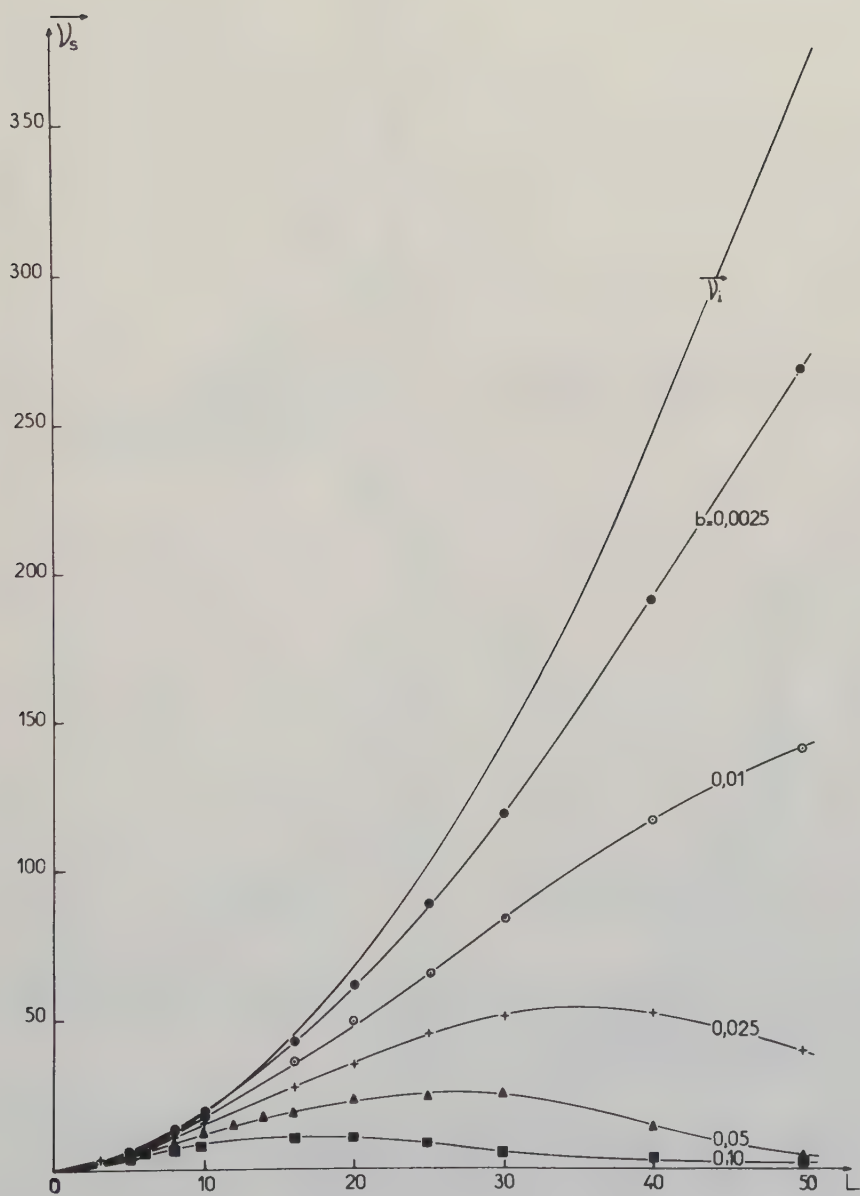


Fig. 11-17 : Variation du nombre de chocs $\overline{v}_s$ subis par les réactifs non transformés, avec la longueur du réacteur

a - retroréacteur



b - transréacteur

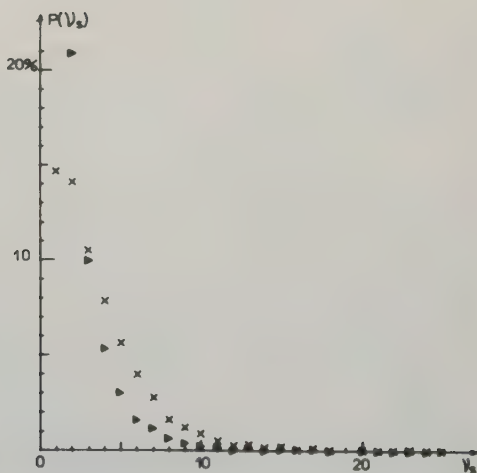
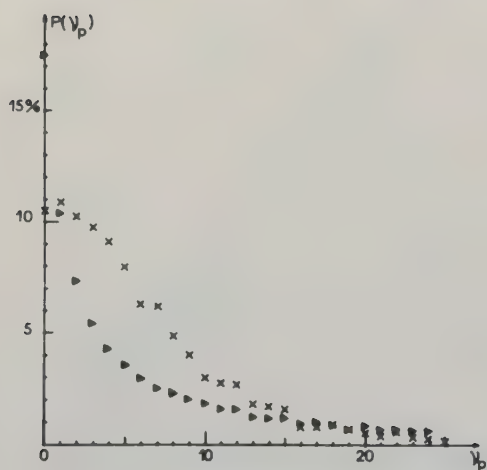
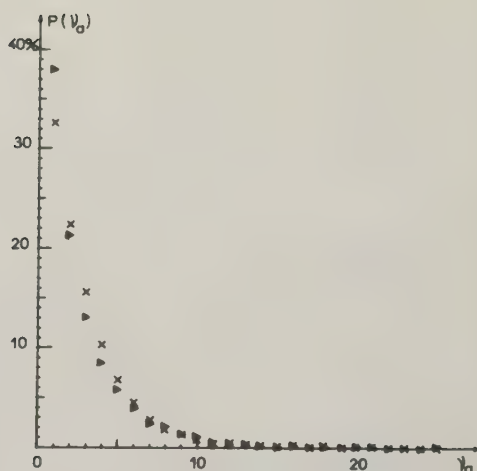
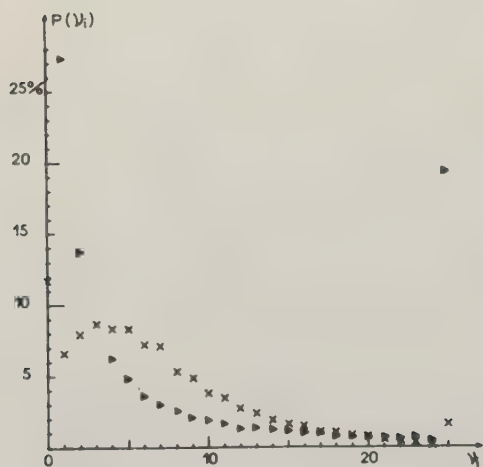


Fig. 11-18 : Comparaison des distributions des divers nombres de chocs subis par les particules dans 2 réacteurs ayant approximativement le même rendement :

x transréacteur $L=5$ $b=0,25$

► retroréacteur $L=30$ $b=0,25$

On a porté la proportion de molécules d'une catégorie donnée qui ont subi v chocs, en fonction de v

Toutefois les points correspondant à $v=25$ représentent la proportion de molécules qui ont subi au moins 25 chocs

Pour ne pas agrandir exagérément les figures, les points suivants ont été omis :

transréacteur : $v_s=0$ $P=35,5 \%$

retroréacteur : $v_p \geq 25$ $P=25,5 \%$

$v_s=1$ $P=56,1 \%$

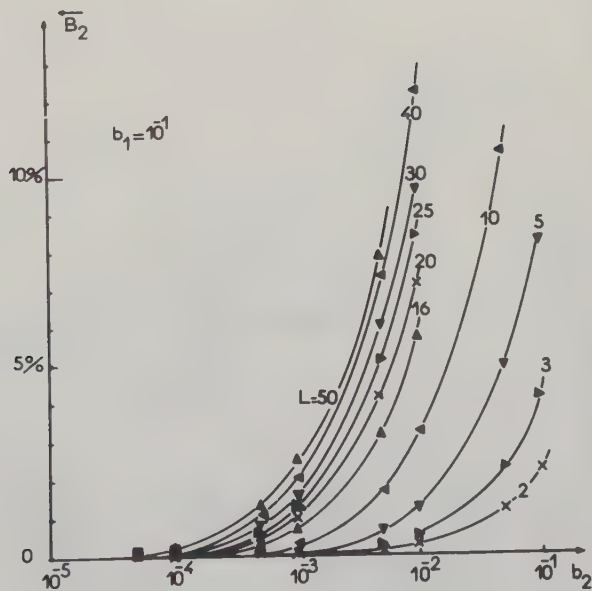
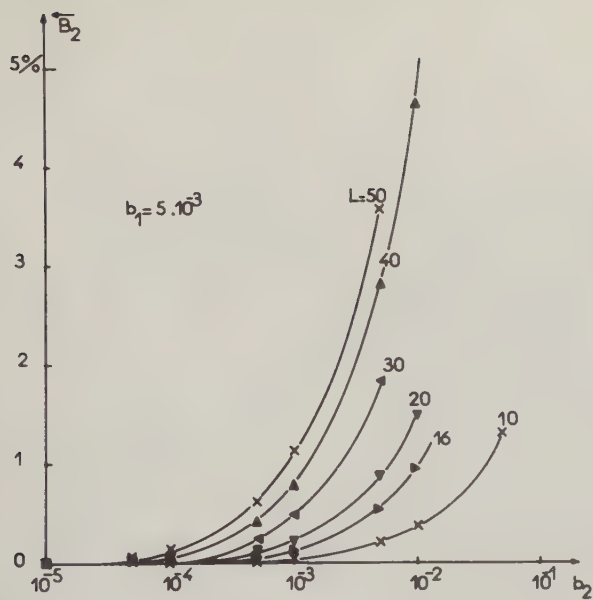


Fig. 11-19 : Cas de deux réactions consécutives : rendement en produit final en fonction du rendement de choc b_2 de la seconde réaction

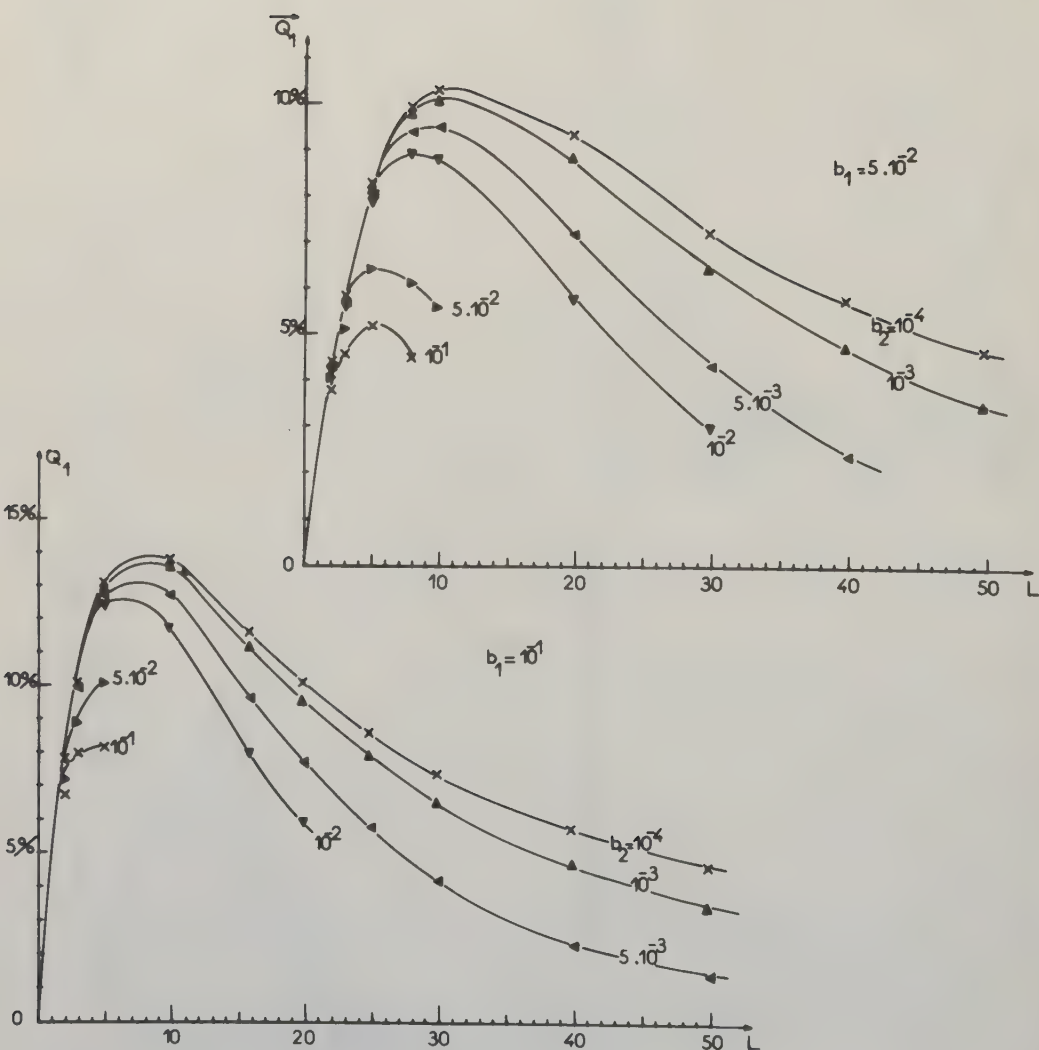


Fig. 11-20 : Cas de deux réactions consécutives : variation de la quantité de produit intermédiaire sortant du transréacteur avec la longueur du réacteur

Nom de l'Etudiant : ANDRE PENTENERO

Nature de la thèse : DOCTORAT ES SCIENCES PHYSIQUES

"Eléments d'une théorie statistique des réacteurs hétérogènes - Application et expérimentation numérique dans le cas des réacteurs cylindriques en régime de Knudsen"

Vu, Approuvé

et Permis d'imprimer

NANCY, le 21 Novembre 1969

Le Doyen,



J. AUBRY



Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et ne
peut en aucun cas être vendu.

Achévé d'imprimer le 10 Décembre 1969
à l'Atelier de Documentation Universitaire
3, Rue Sellier, 3 NANCY

Dépôt légal N° 558 Faculté des Sciences Editeur
4ème trimestre 1969

